

Hugo Schäfer

UNTERSUCHUNG DES TSCHITSCHIBABINSCHEN
KOHLENWASSERSTOFFS IN BENZOLISCHER
LÖSUNG MIT HILFE DER
PARA - ORTHOWASSERSTOFFMETHODE

Frankfurt am Main 1967

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546410_0004



Druck: Bildstelle der J.W. Goethe-Universität
Frankfurt a. M.

Untersuchung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs
in benzolischer Lösung mit Hilfe der
Para-Orthowasserstoffmethode

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von

Hugo Schäfer

aus Kaiserslautern

Frankfurt am Main 1967

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. J. Stauff

I. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hartmann

II. Berichterstatter: Prof. Dr. H. L. Schläfer

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1966

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. H. HARTMANN,
bin ich für die Themastellung sowie für
fachliche und materielle Unterstützung
bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit
zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. H.D. BRAUER danke ich
für zahlreiche Hinweise und Anregungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	5
Das Zeitgesetz der Reaktion	8
Beschreibung der Apparatur	14
Herstellung der Wasserstoffgemische	20
Darstellung des Tschischibabinschen Kohlenwasserstoffs	23
Löslichkeit- und Konzentrationsbestimmung	28
Beschreibung der Messungen	31
Meßergebnisse	35
Fehlerabschätzung	39
Auswertung der Meßergebnisse	44
Diskussion	48
Zusammenfassung	68
Literaturverzeichnis	70

Einleitung

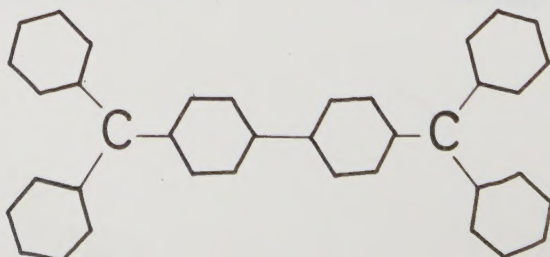
Etwa vier Jahre nachdem BONHOEFFER und HARTECK (1) der experimentelle Beweis für die Existenz von Ortho- und Parawasserstoff gelungen war, konnten FARKAS und SACHSSE (2) zeigen, daß der Übergang zwischen beiden Wasserstoffarten in der Gasphase durch paramagnetische Moleküle katalysiert wird. WIGNER (3) entwickelte eine Theorie, die das Problem der Para-Orthowasserstoffumwandlung durch paramagnetische Stoßpartner behandelt. Diese Theorie wurde durch weitere Arbeiten von FARKAS und SACHSSE (4) sowie von SACHSSE (5), die die Katalyse durch paramagnetische Ionen in wässriger Lösung untersuchten, in ihren wesentlichen Aussagen bestätigt.

SCHWAB und AGALLIDIS (6) fanden, daß organische Monoradikale die Para-Orthowasserstoffumwandlung mit derselben Geschwindigkeit katalysieren wie paramagnetische Ionen gleichen Moments. Mit Hilfe der für das Triphenylmethyl erhaltenen Umwandlungskonstante konnten die Dissoziationsgrade für Phenyldibiphenylmethyl und Tribiphenylmethyl ermittelt werden. Die durch Anwendung der Para-Orthowasserstoffmethode gewonnenen Ergebnisse stimmen in diesen Fällen recht gut mit den auf anderen Wegen (osmotische Messungen, Messungen mit der magnetischen Waage) erhaltenen Werten anderer Autoren (7), (8), (9) überein.

Beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff^{*)} jedoch führten verschiedene Meßmethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen, die sich selbst bei Berücksichtigung der jeweiligen Fehlergrenzen noch erheblich voneinander unterscheiden. So ermittelten SCHWAB und AGLIARDI (10) nach der Para-Orthowasserstoffmethode in benzolischer Lösung einen Biradikalgehalt von 10%. Die magnetischen Messungen (Gouysche Methode) von MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF (11), die ebenfalls an einer benzolischen Lösung vorgenommen wurden, ergaben dagegen einen maximalen Biradikalgehalt von etwa zwei Prozent. THEILACKER und Mitarbeiter (12) konnten die Ergebnisse von MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF (loc.cit.) bestätigen. Aus ihren magnetischen Messungen, wobei sie α -Methylnaphthalin als Lösungsmittel verwandten, ermittelten sie einen Biradikalgehalt von 1 - 3 Prozent.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse muß man allerdings berücksichtigen, daß für die magnetischen Messungen die Lösungen mit vorher isoliertem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff bereitet wurden, während SCHWAB und AGLIARDI (loc.cit.) für ihre Messungen eine Reaktionslösung verwandten, in der sich aus der entsprechenden Dichlorverbindung in nur 16%iger Ausbeute der Tschitschibabinsche Koh-

*) Der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff hat folgendes Kohlenstoffgerüst:

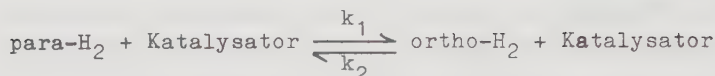


lenwasserstoff gebildet hatte. Bereits THEILACKER und OZEGOWSKI (13) machten darauf aufmerksam, daß monoradikalische Zwischenprodukte in der Reaktionslösung den von SCHWAB und AGLIARDI (loc.cit.) gefundenen Biradikalanteil vorgetäuscht haben könnten. Eine Bestimmung des Gehaltes an paramagnetischen Molekülen in reinen Lösungen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs mit Hilfe der Ortho-Parawasserstoffmethode erschien uns deshalb sinnvoll.

Die Untersuchung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs nach der Elektronenspinresonanzmethode durch HUTCHINSON und Mitarbeiter (14) ergab einen Anteil an paramagnetischen Molekülen von etwa 4%. Berücksichtigt man die beiderseitigen Fehler, so kann man hier von einer Übereinstimmung mit den Werten, die durch magnetische Messungen ermittelt wurden, sprechen. REITZ und WEISSMAN (15) konnten mit der ESR-Methode darüberhinaus zeigen, daß der Gehalt an paramagnetischen Molekülen von der Temperatur abhängt, während auf Grund von magnetischen Messungen wegen des zu großen Fehlers keine Aussage über eine solche Temperaturabhängigkeit möglich war. Es lag für uns deshalb nahe, auch den Temperatureinfluß auf die Konzentration der paramagnetischen Moleküle mit Hilfe der Ortho-Parawasserstoffmethode zu untersuchen.

Das Zeitgesetz der Reaktion

Wir betrachten die Reaktion



wobei k_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion

k_2 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion.

Befände sich der gesamte Wasserstoff zusammen mit dem Katalysator in der flüssigen Phase, so wäre das Zeitgesetz folgendermaßen zu formulieren:

$$-\frac{dy}{dt} = k_1 [k] \gamma - k_2 [k] (1-\gamma) \quad (1)$$

wobei γ = Bruchteil des Parawasserstoffs

$[k]$ = Konzentration der als Katalysator
wirksamen Moleküle.

Tatsächlich befindet sich jedoch bei der hier angewandten Versuchstechnik stets nur ein ganz bestimmter Bruchteil des vorhandenen Wasserstoffs in der flüssigen Phase gelöst.

Wir setzen im folgenden voraus, daß die Reaktion ausschließlich in der flüssigen Phase stattfindet. Wir nehmen ferner an, daß der Übergang der Wasserstoffmoleküle zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase so schnell erfolgt, daß die Zusammensetzung des gelösten Wasserstoffs zu jedem Zeit-

punkt der Reaktion mit der Zusammensetzung des Wasserstoffs in der Gasphase übereinstimmt. Unter diesen Bedingungen bleibt das oben angegebene Zeitgesetz im wesentlichen erhalten. Es muß lediglich in Rechnung gestellt werden, daß immer nur ein ganz bestimmter Bruchteil des insgesamt vorhandenen Wasserstoffs der Reaktion zugänglich ist. Es gilt somit:

$$-\frac{dy}{dt} = k_1 B y [k] - k_2 B (1-y) [k] \quad (2)$$

wobei B = Verteilungsbruch.

B ist der Bruchteil des gelösten Wasserstoffs bezogen auf den insgesamt vorhandenen Wasserstoff.

Gleichung (2) läßt sich in folgender Form schreiben:

$$-\frac{dy}{y - \frac{k_2}{k_1 + k_2}} = [k] B (k_1 + k_2) dt$$

Durch Integration ergibt sich:

$$-\ln \left(y - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) = [k] B (k_1 + k_2) t + \text{const.} \quad (3)$$

Es gilt: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1 - y_{\infty}}{y_{\infty}}$,

wobei y_{∞} den Bruchteil des Parawasserstoffs nach unendlich langer Reaktionszeit, also im Gleichgewicht darstellt. Diese Beziehung ist identisch mit dem Massenwirkungsgesetz. Durch

Umformen erhält man:

$$\frac{k_2}{k_1 + k_2} = \gamma_{\infty}$$

Eingesetzt in Gleichung (3) ergibt:

$$-\ln(\gamma - \gamma_{\infty}) = [k] B (k_1 + k_2)t + \text{const.}$$

Setzt man voraus, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ der Bruchteil des Parawasserstoffs $\gamma = \gamma_0$ sein soll, so läßt sich die Konstante bestimmen und man erhält:

$$\ln \frac{(\gamma_0 - \gamma_{\infty})}{(\gamma - \gamma_{\infty})} = [k] B (k_1 + k_2)t \quad (4)$$

Zur Analyse der Wasserstoffgemische bedienen wir uns der Wärmeleitfähigkeitsmethode. Hierbei stellen die an der Brücke abgelesenen Widerstandswerte ein Maß für die Zusammensetzung der untersuchten Wasserstoffgemische dar. In Gleichung (4) müssen deshalb die γ -Werte durch Widerstandswerte ersetzbar sein. Die Beziehung zwischen den γ -Werten und den Widerstandswerten sei im folgenden kurz dargestellt.

Kennt man die Widerstandswerte, die dem reinen Parawasserstoff und dem Normalwasserstoff zugeordnet sind, so kann man nach BONHOEFFER und HARTECK (1) aus den dazwischenliegenden Widerstandswerten die dazugehörigen Konzentrationswerte nach dem Prinzip der Gesellschaftsrechnung bestimmen. Aus der Beziehung $W_n = 0,75 W'_0 + 0,25 W'_p$ läßt sich zunächst W'_0 errechnen. Sodann gilt:

$$W_Y = \gamma W'_P + (1-\gamma)W'_O$$

wobei W_n = Widerstandswert des Gleichgewichtswasserstoffs

W_Y = Widerstandswert des unbekannten Wasserstoffgemische

W'_P = Widerstandswert des reinen Parawasserstoffs

W'_O = Widerstandswert des reinen Orthowasserstoffs

γ = Bruchteil des Parawasserstoffs in unbekanntem Wasserstoffgemisch

$$\text{Hieraus folgt } W_Y = W'_O - (W'_O - W'_P)\gamma \quad (5)$$

Dieser lineare Zusammenhang zwischen W_Y und γ wurde von FARKAS (16) im Konzentrationsbereich zwischen 25% und 50% Parawasserstoffgehalt überprüft und bestätigt. CREMER (17) zeigte, daß für den gesamten Konzentrationsbereich (100-25% para-H₂) diese lineare Beziehung nicht mehr streng gilt. Die graphische Darstellung ergibt annähernd eine Gerade, die jedoch deutlich einen Durchhang erkennen läßt. Da Gleichung (5) nur annähernd gilt, ist es verständlich, daß sie nicht exakt hergeleitet werden kann. Beschränkt man sich jedoch auf eine näherungsweise Behandlung des Problems, so erhält man eine Beziehung, die bei Berücksichtigung der möglichen Zahlenwerte der darin vorkommenden Größen auf einen annähernd linearen Zusammenhang schließen läßt (CREMER (18)).

Da wir uns bei unseren Messungen wie FARKAS (loc.cit.) im

Konzentrationsbereich zwischen 25% und 50% Parawasserstoffgehalt bewegen, können wir ohne Vorbehalt von der linearen Beziehung (5) Gebrauch machen.

Gleichung (5) läßt sich in folgender Form schreiben:

$$W_Y = \text{konst}_1 - \text{konst}_2 \gamma$$

Analog gilt:

$$W_n = \text{konst}_1 - \text{konst}_2 \gamma_\infty$$

$$\text{und } W_p = \text{konst}_1 - \text{konst}_2 \gamma_0$$

Hierbei ist W_p der Widerstandswert, der dem Wasserstoffgemisch zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) zugeordnet ist.

Durch entsprechende Subtraktion der obigen Gleichungen ergibt sich:

$$W_n - W_p = \text{konst}_2 (\gamma_0 - \gamma_\infty)$$

und

$$W_n - W_Y = \text{konst}_2 (\gamma - \gamma_\infty)$$

Setzt man diese Beziehung in Gleichung (4) ein, so ergibt sich:

$$\ln \frac{W_n - W_p}{W_n - W_Y} = [k] B (k_1 + k_2) t$$

Setzt man

$$W_n - W_p = \Delta W_0,$$

$$W_n - W_Y = \Delta W,$$

$$[k] = a$$

und $(k_1 + k_2) = a'$, so ergibt sich

$$\ln \frac{\Delta W_0}{\Delta W} = a' c B t$$

Es erweist sich als zweckmäßig, den natürlichen Logarithmus

durch den dekadischen Logarithmus zu ersetzen. Wir erhalten dann:

$$\frac{1}{t} \log \frac{\Delta W_o}{\Delta W} = a c B, \text{ wobei } a = 0,434 \text{ '}$$

a bezeichnet man einem Vorschlag von SCHWAB und AGALLIDIS (loc.cit.) folgend als spezifische Umwandlungskonstante.

Die hergeleitete Beziehung gilt nur dann, wenn der gelöste Katalysator allein die Ortho-Parawasserstoffumwandlung katalysiert. In unserem Falle muß man jedoch berücksichtigen, daß das als Lösungsmittel verwendete Benzol wegen der magnetischen Kernmomente seiner Wasserstoffatome ebenfalls als Katalysator wirkt. Zu dem Produkt a c muß man deshalb das Produkt a* c* addieren, um diesen zusätzlichen Effekt zu berücksichtigen. a* und c* sind hierbei spezifische Umwandlungskonstante und Konzentration des Lösungsmittels. Arbeitet man mit nicht allzu konzentrierten Lösungen, so ist c* eine Konstante. Man kann deshalb das Produkt a* c* durch eine einzige Konstante b ersetzen. Einem Vorschlag von SCHWAB und AGALLIDIS (loc.cit.) folgend bezeichnen wir b als Blindkonstante des Lösungsmittels. Unser Zeitgesetz nimmt jetzt folgende Formen an:

$$\frac{1}{t} \log \frac{\Delta W_o}{\Delta W} = (ac + b) B$$

Der anfangs eingeführte Verteilungsbruch B hat folgendes Aussehen:

$$B = \frac{\beta V_{fl}}{V_{ges} - (1-\beta)V_{fl}}$$

wobei V_{fl} = Volumen der flüssigen Phase

V_{ges} = Gesamtvolumen des Reaktionsgefäßes

β = Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient^{*)}

Somit nimmt unser Zeitgesetz folgende endgültige Form an:

$$\frac{1}{t} \log \frac{\Delta W_o}{\Delta W} = (ac + b) \frac{\beta V_{fl}}{V_{ges} - (1-\beta)V_{fl}}$$

Für Versuche mit reinem Lösungsmittel ($c = 0$) gilt entsprechend:

$$\frac{1}{t} \log \frac{\Delta W_o}{\Delta W} = b \frac{\beta V_{fl}}{V_{ges} - (1-\beta)V_{fl}}$$

Beschreibung der Apparatur

Die für unsere Messungen benutzte Apparatur ist in Abb. 2 dargestellt. In ihren wesentlichen Bauelementen gleicht sie derjenigen, die von SCHWAB und AGALLIDIS (6) zur Untersuchung organischer Monoradikale benutzt wurde. Mit ihrer Hilfe lassen sich Ortho-Parawasserstoffgemische unbekannter

^{*)} Der Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient ist folgendermaßen definiert:

$$\beta = \frac{\text{Konzentration des Gases in der flüssigen Phase}}{\text{Konzentration des Gases in der Gasphase}}$$

β ist bei Gültigkeit des HENRY-DALTONSCHEN Löslichkeitsgesetzes vom Druck unabhängig.

Zusammensetzung analysieren. Außerdem dient sie zur Herstellung eines parawasserstoffreichen Wasserstoffgemischs, das für die kinetischen Untersuchungen benötigt wird.

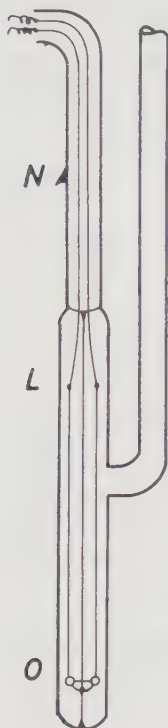
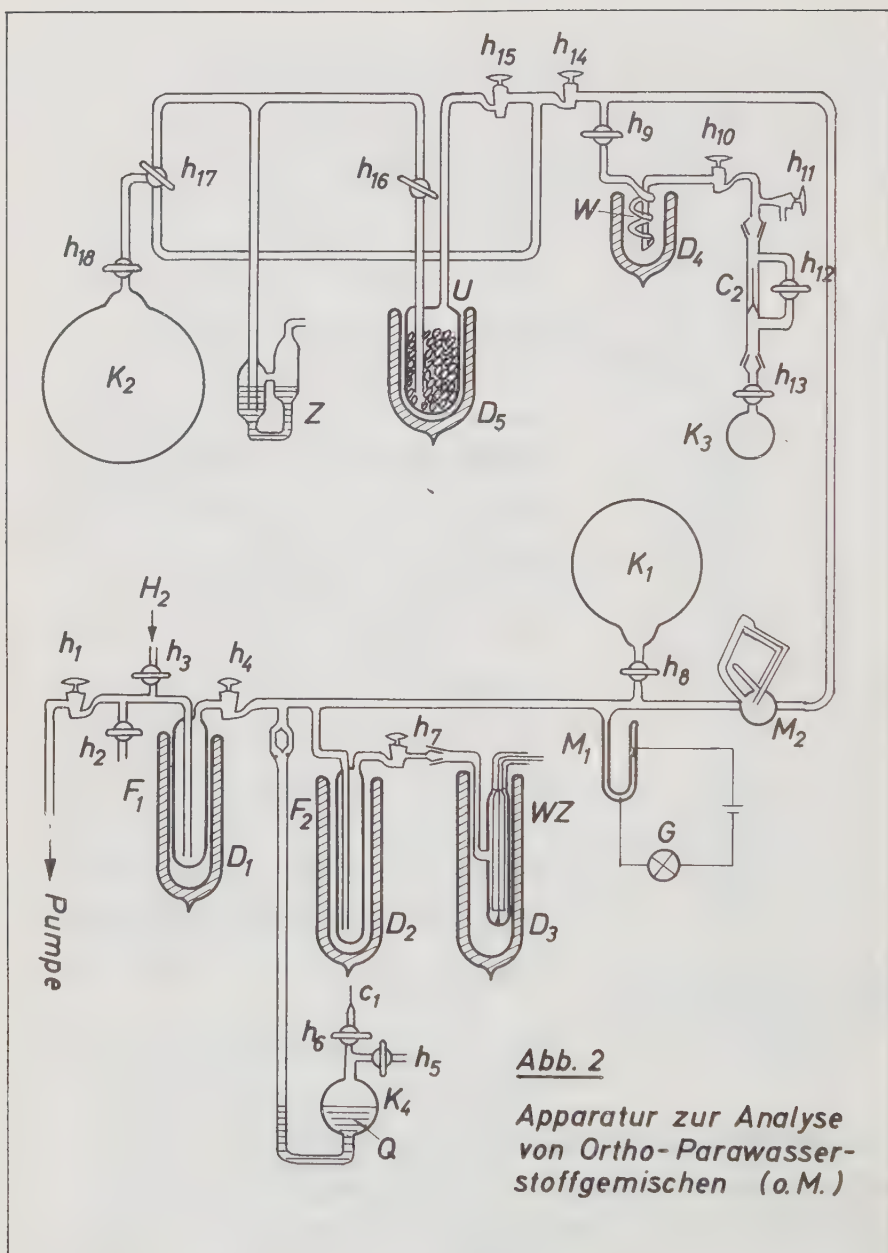


Abb. 1

Wärmeleitfähigkeitszelle
(Maßstab 1:2)

Wichtigster und zugleich empfindlichster Teil der Apparatur ist die Wärmeleitfähigkeitszelle WZ. Ihre äußeren Abmessungen lassen sich aus der maßstäblichen Abbildung 1 entnehmen. Der als Meßdraht dienende Platindraht hat eine Länge von ungefähr 22 cm und einen Durchmesser von 20 μ . Er ist in Form einer Schleife zwischen den beiden Glasösen O und den beiden Lötstellen L recht straff ausgespannt. Die Stromzuleitung besteht aus 0,5 mm starken Platindrähten, die durch dünne Kunststoffröhrchen gegeneinander isoliert sind. Die seitlich angebrachte Markierung N ermöglicht eine reproduzierbare Einstellung der Füllhöhe des Kühlbades im Dewargefäß D₃.

Die zu untersuchende Wasserstoffprobe gelangt aus dem Probekölbchen K₃ über die Hähne h₁₃, h₁₀, h₉, h₇ in die Wärmeleitfähigkeitszelle. Lösungsmitteldämpfe aus dem Probekölbchen, die die Messung empfindlich stören würden, kondensieren sich in der Kühlwendel W. Sie besteht aus einem etwa 50 cm langen Glas-



rohr und hat einen inneren Durchmesser von 2 mm. Durch die Kapillare C_2 wird die Einströmgeschwindigkeit des Wasserstoffs stark gedrosselt, so daß eine optimale Kondensation des Lösungsmitteldampfes in der Kühlwendel und danach in der engen Kühlfalle F_2 erreicht wird. Die Kühlfalle F_2 verhindert außerdem, daß sich während der Messung Quecksilberdämpfe aus den Manometern in der Wärmeleitfähigkeitszelle niederschlagen.

Das Kontaktmanometer M_1 und das Quecksilberniveaugefäß Q ermöglichen eine gut reproduzierbare Einstellung des Meßdruckes. Man unterbricht hierzu die Wasserstoffzufuhr sobald ein Druck erreicht ist, der um einige Torr unter der gewünschten Druckhöhe liegt. Eine weitere, jedoch sehr langsame Drucksteigerung erzielt man, indem man durch die Kapillare C_1 und den Hahn h_6 Luft in die vorher evakuierte Kugel K_4 einströmen läßt und somit das Volumen der Meßapparatur verkleinert. Wenn der gewünschte Meßdruck erreicht ist, leuchtet die Glühbirne G auf.

Der sechs Liter fassende Vorratskolben K_1 enthält den zur Vergleichsmessung benötigten Normalwasserstoff, der nach sorgfältiger Reinigung über den Hahn h_3 in die Apparatur geleitet wird. Das parawasserstoffreiche Gemisch, das einerseits als Ausgangswasserstoff für die kinetischen Untersuchungen dient und andererseits ebenfalls zur Vergleichsmessung benötigt wird, befindet sich in dem größeren, 10 Liter fassenden Kolben K_2 . Die Herstellung des parawasser-

stoffreichen Gemischs erfolgt in dem mit Aktivkohle gefüllten Umwandlungsgefäß U bei etwa 78°K. Das Zintl-Ventil Z sichert die Apparatur während und nach dieser Operation gegen Überdruck.

Über den Hahn h_1 ist die gesamte Apparatur mit einer Pumpenkombination (zweistufige Drehschieberpumpe/Öldiffusionspumpe) verbunden. Das erreichbare Grenzvakuum liegt bei 10^{-6} Torr. Die Kühlfalle F_1 schützt die Apparatur vor eindringenden Öldämpfen. Das Mosersche Manometer M_2 erlaubt eine Druckablesung bis 10^{-5} Torr. Es ermöglicht eine bequeme Kontrolle des Druckabfalles beim Evakuieren. Außerdem kann man mit seiner Hilfe prüfen, ob die Apparatur über längere Zeiträume hinweg hochvakuumdicht ist. Der Hahn h_2 dient lediglich als Belüftungshahn.

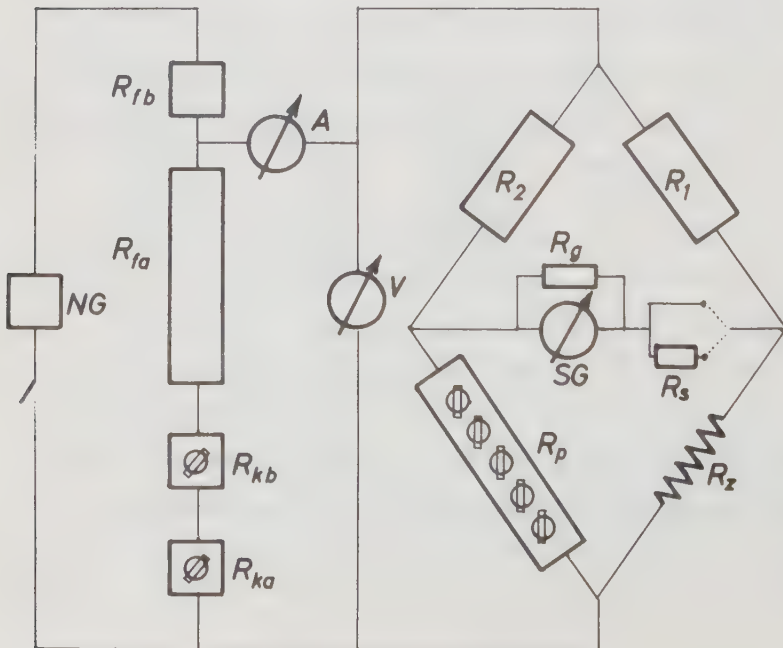


Abb. 3 Schaltskizze

Die zur Widerstandsmessung benutzte Schaltung ist in Abbildung 3 dargestellt. Als Spannungsquelle dient das Transistor-Netzgerät NG (Typ TN 25-100 der Firma Heinzinger), dessen Spannungskonstanz mit 10^{-4} angegeben ist. Die Wheatstonesche Brücke ist mit der Spannungsquelle über eine Potentiometerschaltung verbunden. R_{fa} (30Ω) und R_{fb} (4Ω) sind thermokonstante Festwiderstände, R_{ka} ($0,1 - 1\Omega$) und R_{kb} ($1-10\Omega$) sind Kurbelwiderstände. Die Grobeinstellung des Spannungswertes erfolgt am Netzgerät. Die Feineinstellung kann praktisch kontinuierlich mit Hilfe der beiden Kurbelwiderstände R_{ka} und R_{kb} durchgeführt werden, da R_{fa} groß ist gegenüber R_{fb} . Zur Spannungsanzeige dient ein empfindliches Voltmeter V mit Spiegelskala und Lupe. Da durch das Voltmeter und durch den linken Brückenzweig nur sehr kleine Ströme fließen, zeigt das Amperemeter A praktisch den Strom an, der durch den rechten Brückenzweig fließt. Er ist zugleich Meßstrom und Heizstrom für den Zellendraht.

Die Festwiderstände der Brücke haben Werte von $R_1 = 0,2\Omega$ und $R_2 = 20\Omega$, so daß der am Präzisionskurbelwiderstand R_p abgelesene Widerstandswert das Hundertfache des Zellenwiderstandes R_z darstellt. Der maximale Fehler des veränderlichen Meßwiderstandes R_p (fünf Dekaden von $0,1$ bis $10\,000\Omega$) ist mit $0,2\%$ angegeben. Die Fehler der Festwiderstände R_1 und R_2 sowie der Widerstand der Zuleitungsdrähte ist ohne Einfluß auf den Fehler der zu bestimmenden

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, da diese lediglich vom Quotienten zweier gemessener Widerstandsdifferenzen abhängen.

Als Nullinstrument für den Brückenabgleich dient das hochspannungsempfindliche Spiegelgalvanometer SG (Ruhstrat UG8), das erschütterungsfrei aufgehängt ist. Seine Spannungsempfindlichkeit beträgt $14 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Volt}}{\text{mm/m}}$. Das bedeutet, daß eine Spannungsdifferenz von $1 \mu\text{V}$ die Lichtmarke um 0,7 mm verschiebt, wenn der Skalenabstand 1 m beträgt. Der Wert des Festwiderstandes R_g (350Ω) stimmt mit dem für das Galvanometer angegebenen äußeren Grenzwiderstand überein. Der Schutzwiderstand R_s ($50 \text{ k}\Omega$) bewahrt das Instrument vor einer Überbelastung beim Grobabgleich der Brücke.

Herstellung der Wasserstoffgemische

Es ist bekannt, daß Fremdgase, die als Verunreinigung in einem Probegas enthalten sind, den Widerstandswert bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung beeinflussen. Besonders groß ist dieser störende Einfluß, wenn man Wasserstoffgemische untersucht, da sich in diesem Falle das Probegas und die in Frage kommenden Verunreinigungen sehr stark in ihrem Wärmeleitvermögen unterscheiden. Als Verunreinigung vorhandener Sauerstoff besitzt darüberhinaus noch weitere störende Eigenschaften. Nach FARKAS und SACHSSE (2) verändert er die Oberfläche des Platinmeßdrahtes. Die Reprodu-

zierbarkeit des Widerstandswertes bei aufeinanderfolgenden Messungen wird hierdurch ungünstig beeinflusst. Außerdem würde der Sauerstoff als paramagnetische Verbindung im Vorratskolben K_2 eine Umwandlung des parawasserstoffreichen Gemischs in Normalwasserstoff katalysieren.

Aus den dargelegten Gründen war es erforderlich, den für unsere Versuche benutzten Wasserstoff vorher sorgfältig zu reinigen. Dies geschah in folgender Weise:

Zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit und zur Vortrocknung wurde der einer Bombe entnommene Wasserstoff ("Wasserstoff spezial" der Firma Messer Griesheim GmbH.) zunächst durch eine Spiralwaschflasche geleitet, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war. Anschließend reagierte der als Verunreinigung in geringer Menge vorhandene Sauerstoff in einem Rohrofen bei etwa 500°C am Kontakt mit Wasserstoff zu Wasser. Die Ofentemperatur wurde mit Hilfe eines Regeltransformators eingestellt und durch ein Thermoelement kontrolliert. Der als Kontaktmasse dienende Palladiumasbest befand sich in lockerer Packung in einem Quarzrohr (Länge 40 cm, Durchmesser 1,5 cm) zwischen zwei Pfropfen aus Quarzwolle. In einer mit flüssiger Luft beschickten Kühlfalle wurde sodann das gebildete Wasser sowie ursprünglich vorhandenes Wasser ausgefroren. Ein zwischen Waschflasche und Ofen eingebautes Zintl-Ventil sicherte die Apparatur gegen Überdruck. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe eines Nadelventils eingestellt. Sie betrug 30 bis 50 ccm pro Minute. Der so gereinigte Normalwasserstoff konnte über die Hähne h_3 , h_4 , h_8

direkt in den sorgfältig evakuierten Vorratskolben K_1 geleitet werden.

Zur Herstellung eines parawasserstoffreichen Gemischs bedienten wir uns der Methode von BONHOEFFER und HARTECK (1). Sie beruht einerseits auf der Tatsache, daß Aktivkohle bei tiefen Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Ortho- und Parawasserstoff katalysiert und andererseits auf der Erkenntnis, daß sich dieses Gleichgewicht mit abnehmender Temperatur zugunsten des Parawasserstoffs verschiebt.

Vor der erstmaligen Benutzung mußte das im Umwandlungsgefäß U locker aufgeschüttete Aktivkohlegranulat von anhaftenden Fremdgasen möglichst weitgehend befreit werden. Dies geschah durch Erhitzen im Kupferblock auf ungefähr 400°C , wobei die desorbierten Gase mit der Pumpe ständig abgesaugt wurden. Die entgaste Aktivkohle wurde durch flüssigen Stickstoff auf etwa 78°K abgekühlt und mit gereinigtem Wasserstoff, der über die Hähne h_3 , h_4 , h_{14} , h_{15} ins Umwandlungsgefäß gelangte, gesättigt. Da sich das Gleichgewicht sehr schnell einstellt, konnte schon kurze Zeit danach der umgewandelte Wasserstoff über die Hähne h_{16} , h_{17} , h_{18} in den evakuierten Vorratskolben K_2 geleitet werden. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der Druck im Vorratskolben nahezu Atmosphärendruck erreicht hatte.

Der so dargestellte Wasserstoff entsprach in seiner Zusammensetzung dem Gleichgewichtsgemisch bei 78°K . Wie aus einer von CREMER (18) veröffentlichten Tabelle hervorgeht,

bestand er zu etwa 50% aus Parawasserstoff. Auf die sehr aufwendige Herstellung höherprozentiger Gemische konnten wir verzichten, da die Spanne im Parawasserstoffgehalt zwischen 50% und 25% (Normalwasserstoff) für unsere kinetischen Untersuchungen vollauf ausreichte.

Darstellung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

Die beiden ersten Stufen bei der Darstellung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs boten keine besonderen Schwierigkeiten. Wir können deshalb auf eine ausführliche Beschreibung verzichten. Nach einer Vorschrift von SCHLENK und BRAUNS (19) wurde durch eine zweifache Friedel-Crafts-Synthese aus Biphenyl und Benzoylchlorid zunächst das *p,p'*-Dibenzoylbiphenyl gewonnen. Bei der anschließenden Grignard-Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid bildete sich in etwa 50%iger Ausbeute das *p,p*-Biphenylenbis(diphenyl-carbinol).

Da die aus dem Carbinol durch Reaktion mit Chlorwasserstoff entstehende Dichlorverbindung nach TSCHITSCHIBABIN (20) schon durch Luftfeuchtigkeit sehr leicht an einem Kohlenstoffatom hydrolysiert wird, mußte bei der nun folgenden Reaktionsstufe große Sorgfalt auf den Ausschluß von Feuchtigkeit verwendet werden. Einer Vorschrift von SLOAN und VAUGHAN (21) entsprechend lösten wir 8 g Carbinol in 60 ml wasserfreiem Äther und 4 ml Acetylchlorid. Durch diese Lösung wurde etwa fünf Stunden lang ein durch konzentrierte

Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom geleitet, wobei sich die entsprechende Dichlorverbindung in Form nahezu farbloser Kristalle abschied. Zur Umkristallisation lösten wir das Rohprodukt (6 g) unter Erwärmen in etwa 25 ml wasserfreiem Benzol auf und fügten dann bis zur beginnenden Kristallisation chlorwasserstoffgesättigten Eisessig hinzu. So erhielten wir 4 g p,p'-Biphenylen-bis-(diphenylchlormethan) als vollkommen weißes Kristallpulver. Der Schmelzpunkt lag bei 224 - 225°C. Bereits bei 219°C wurde ein Sintern beobachtet.

Die letzte Stufe, die Abspaltung des Chlors aus der Dichlorverbindung durch Kupferbronze, erforderte einen besonderen apparativen Aufwand, da sich der gebildete Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff augenblicklich mit Sauerstoff zu Peroxyden verbindet. Außerdem mußte auch hier wegen des hydrolyseempfindlichen Ausgangsproduktes unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Dieser Gesichtspunkt war vor allem deshalb von Bedeutung, weil nach einer partiellen Hydrolyse der Dichlorverbindung die Bildung von Monoradikalen nicht ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 4 zeigt die benutzten Glasgeräte. Bei den im folgenden beschriebenen Operationen mußten sämtliche Schliffe und Hähne mit einer ätherfesten Schmiere gefettet werden. Im Gefäß A befanden sich zu Beginn des Experiments ein Magnetührer, 2 g des Dichlorids sowie eine dünnwandige offene Ampulle mit etwa 6 g trockener Kupferbronze. Über das evakuierbare Zwischenstück C wurden aus einem kleinen Vorratskolben etwa 35 ml sorgfältig entgast, trockenes

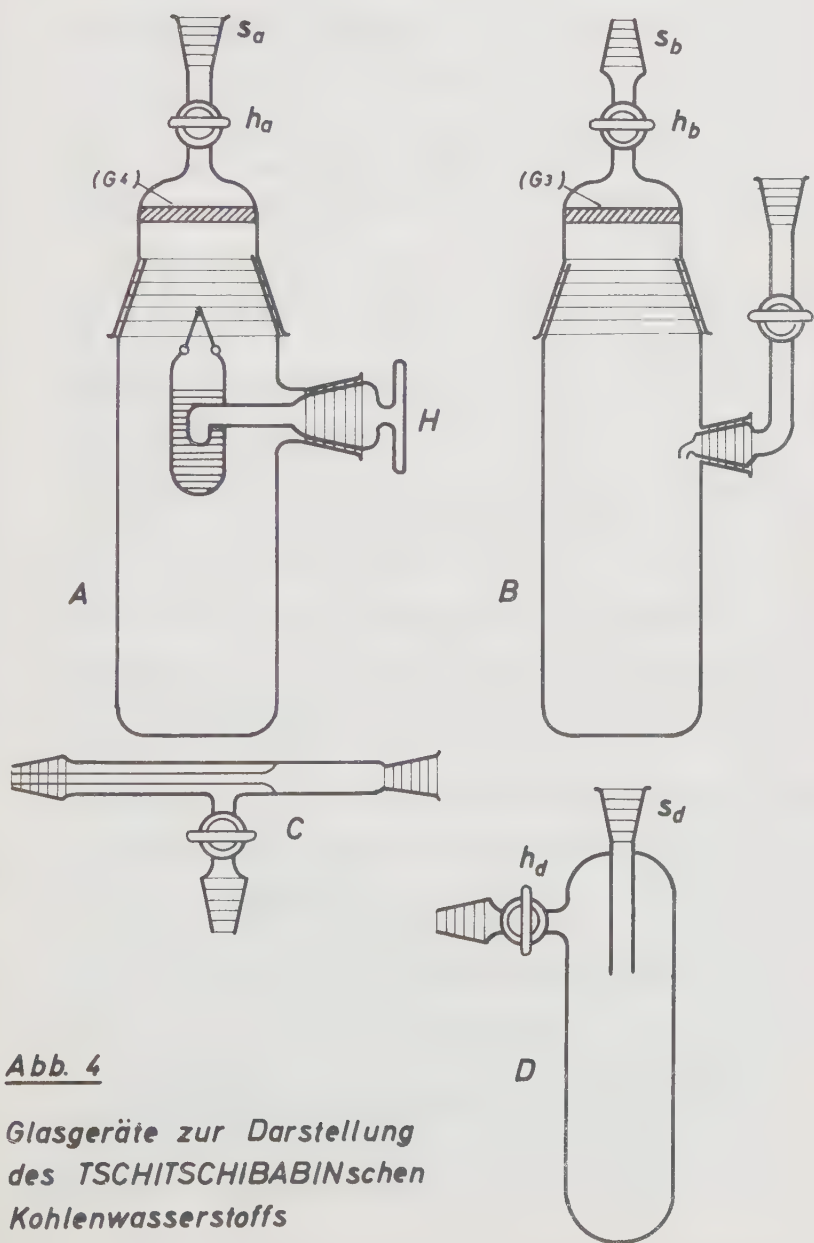


Abb. 4

Glasgeräte zur Darstellung
des TSCHITSCHIBABINSchen
Kohlenwasserstoffs

Benzol zugegeben. In gleicher Weise füllten wir das Gefäß anschließend mit reinem Stickstoff. Mit Hilfe des Hebels H konnten wir die Ampulle, in der sich die Kupferbronze befand, zerbrechen. Unmittelbar danach trat die rotviolette Farbe des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs auf. Um einen optimalen Umsatz zu erzielen, rührten wir das Reaktionsgemisch im Dunkeln bei Zimmertemperatur vierzig Stunden lang.

Anschließend wurden das Gefäß A und das Gefäß B über die Schliffe S_a S_b miteinander verbunden und am Drehkreuz befestigt. Die zusammengesetzte Apparatur konnte sodann über das seitlich angebrachte Rohr bis zum Hahn h_a evakuiert werden. Beim Öffnen des Hahnes h_a passierte die Reaktionslösung infolge des herrschenden Druckgefälles die beiden Fritten (G_4 und G_3) innerhalb einiger Sekunden und gelangte so unter Luftausschluß in das Gefäß B, während das gebildete Kupferchlorid sowie überschüssige Kupferbronze auf der Fritte G_4 zurückblieben. Bei geschlossenem Hahn h_b wurde das Gefäß A entfernt. Über das seitlich angebrachte Rohr ließen wir unter Luftausschluß solange entgasten Petroläther zutropfen, bis sich die ersten Kristalle des entstandenen Kohlenwasserstoffs an der Gefäßwand niederschlugen. Hierzu waren etwa 15 ml erforderlich. Zur weiteren Kristallisation wurde die Lösung fünf Tage lang im Kühlschrank bei etwa $+5^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Um die Kristalle zu isolieren, bedienten wir uns des Gefäßes D. Es wurde am Drehkreuz über die Schliffe S_b S_d

mit dem Gefäß B verbunden und über den Hahn h_d gründlich evakuiert. Beim Öffnen des Hahnes h_b floß die Mutterlauge über die Fritte G_3 ab. Zum Waschen der Kristalle ließen wir über das schwenkbare Seitenrohr und ein evakuierbares Zwischenstück zweimal 10 ml entgastes Benzol zufließen. Die Waschflüssigkeit konnte in gleicher Weise abfiltriert werden wie die Mutterlauge. Um den Kohlenwasserstoff vollkommen trocken zu erhalten, wurde das Gefäß D bei offenem Hahn h_b mit flüssiger Luft gekühlt. Das gesamte Benzol kondensierte sich hierdurch im Gefäß D.

In einem evakuierbaren Inertgaskasten, der reinsten Stickstoff ("Stickstoff spezial" der Firma Messer Griesheim GmbH.) enthielt, füllten wir den in Form von grünen metallisch glänzenden Blättchen anfallenden Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff in ein etwa 10 ml fassendes Vorratskölbchen um. Er wurde unter Hochvakuum im Dunkeln aufbewahrt.

Die Ausbeute betrug etwa 60%. Trotzdem nehmen wir an, daß ein nahezu vollständiger Umsatz stattgefunden hat, da mit Hilfe der Beilsteinprobe in der eingedampften Mutterlauge kein Chlor nachgewiesen werden konnte. Bei einem unvollständigen Umsatz hätte der Chlornachweis wegen des noch in Lösung vorhandenen Ausgangsprodukts (Dichlorverbindung) positiv ausfallen müssen. Was den Verbleib der restlichen 40% der Ausbeute anbelangt, so konnten wir feststellen, daß schon während der Reaktion ein Teil des Kohlenwasserstoffs auskristallisierte und deshalb zusammen

mit dem Kupferchlorid auf der Fritte G_4 zurückgehalten wurde. Kleinere Mengen blieben außerdem in der Fritte G_3 sowie an den Gefäßwänden hängen.

Löslichkeits- und Konzentrationsbestimmung

SCHWAB und AGLIARDI (10) verwandten für ihre Versuche eine benzolische Lösung, die 16 mmol Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff im Liter enthielt. Die Konzentration bestimmten sie durch Messung des aufgenommenen Sauerstoffvolumens mit Hilfe eines Gasometers. Es handelte sich hierbei jedoch nicht um eine reine Lösung, sondern nur um eine abfiltrierte Reaktionslösung, in der sich der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff aus der entsprechenden Dichlorverbindung in nur 16%iger Ausbeute gebildet hatte.

Da wir diesen Kohlenwasserstoff in kristalliner Form dargestellt hatten, konnten wir durch Einwägen einer geeigneten Menge des Festkörpers die gewünschte Konzentration erzielen. Wir gingen hierzu folgendermaßen vor: In einem evakuierbaren Inertgaskasten, der mit Reinststickstoff gefüllt war, entnahmen wir einem kleinen Vorratskölbchen eine bestimmte Menge des Kohlenwasserstoffs und füllten sie in das Gefäß, in dem die Lösung angesetzt werden sollte. Das Vorratskölbchen wog mit Substanz weniger als 100 g, so daß das Gewicht der entnommenen Menge durch Differenzwägung auf der Analysenwaage sehr genau bestimmt werden konnte. Der Fehler in

der Gewichtsangabe lag bei etwa 1 mg. Das als Lösungsmittel dienende Benzol war durch sechsmaliges Einfrieren und Evakuieren sorgfältig entgast worden. Es befand sich in einem zylindrischen Gefäß mit Kalibrierung, so daß über ein evakuiertes Zwischenstück ungefähr die gewünschte Menge Benzol entnommen werden konnte. Durch Differenzwägung bestimmten wir schließlich diese Benzolmenge auf 100 mg genau. Leichtes Erwärmen und kräftiges Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers beschleunigten wesentlich die Auflösung des Kohlenwasserstoffs.

In der beschriebenen Weise bereiteten wir uns zunächst eine Lösung, deren Konzentration etwa 10 mmol/l betrug. Nachdem sich im Verlaufe einiger Tage kein Bodensatz gebildet hatte, wollten wir diese Lösung für unsere Versuche verwenden. Bei dem mehrtägigen, kräftigen Schütteln auf der Maschine zeigte sich dann jedoch, daß erhebliche Mengen des Kohlenwasserstoffs in gut kristallisierter Form ausfielen. Eine zweimalige Wiederholung dieses Versuchs führte jeweils zu dem gleichen Ergebnis. Die Lösung war somit stark übersättigt. Es ist anzunehmen, daß SCHWAB und AGLIARDI (loc.cit.) ihre Versuche nur deshalb bei höherer Konzentration durchführen konnten, weil ein Auskristallisieren des vorhandenen Kohlenwasserstoffs (16%) durch eine große Menge von Verunreinigungen (84%) verhindert wurde. Daß magnetische Messungen (MÜLLER und MÜLLER - RODLOFF (11)) bei noch weitaus höheren Konzentrationen möglich waren, liegt mit Sicherheit daran, daß

in diesen Fällen die reinen Lösungen nicht geschüttelt wurden.

Um bei unseren Versuchen einen optimalen Meßeffect zu erzielen, mußten wir die Sättigungskonzentration einer thermodynamisch stabilen Lösung kennen. Wir bestimmten sie in folgender Weise: Eine übersättigte Lösung (10 mmol/l) wurde etwa eine Woche lang auf der Maschine bei 20°C geschüttelt. Nachdem der überschüssige Kohlenwasserstoff ausgefallen war, filtrierten wir einen Teil dieser Lösung über ein evakuierbares Zwischenstück und eine Fritte(G₄) in ein vorher genau gewogenes und evakuiertes Kölbchen geeigneter Größe. Das als Lösungsmittel dienende Benzol wurde sodann nach dem Prinzip der Gefriertrocknung unter Vakuum in ein zweites, von flüssiger Luft umgebenes Kölbchen überführt. Dieser Vorgang wurde mehrmals unterbrochen, um das Gewicht des sehr voluminös anfallenden Kohlenwasserstoffs zu überprüfen. Die Gefriertrocknung wurde schließlich beendet, nachdem sich das Gewicht im Verlaufe einiger Stunden nicht mehr geändert hatte. Mit Hilfe einer Analysenwaage konnte die Menge des trockenen Festkörpers durch Differenzwägung auf etwa 1 mg genau ermittelt werden. Nach dem gleichen Prinzip wurde das Gewicht des Lösungsmittels bei einem Fehler von ungefähr 100 mg bestimmt. Auf diese Weise stellten wir fest, daß 41,4 ccm Benzol 80 mg Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff enthielten. Die Konzentration der bei 20°C gesättigten Lösung lag somit bei 4 mmol/l.

Beschreibung der Messungen

Zur Untersuchung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs füllten wir eine geeignete Menge einer entgasten Lösung bekannter Konzentration über ein evakuierbares Zwischenstück in das vorher genau gewogene und evakuierte Reaktionsgefäß (Abbildung 5). Das Gewicht dieser Lösungsmittelmenge konnte durch Differenzwägung auf 100 mg genau bestimmt werden. Sodann schlossen wir das Reaktionsgefäß bei Hahn h_{10} an die Hauptapparatur an und füllten es über die Hähne h_{18} , h_{17} , h_{14} , h_9 , h_{10} mit dem parawasserstoffreichen Gemisch

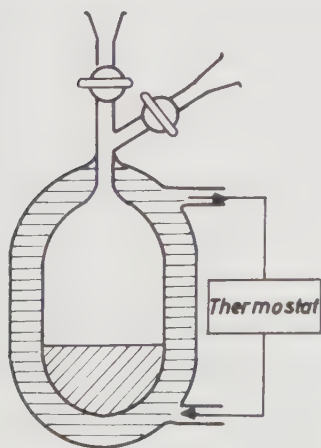


Abb.5 Reaktionsgefäß

aus dem Vorratskolben K_2 . Um stets einen genügend schnellen Austausch zwischen dem gelösten und dem in der Gasphase befindlichen Wasserstoff zu gewährleisten, wurde die Lösung während der gesamten Versuchsdauer auf der Maschine kräftig geschüttelt. Wegen der starken Erschütterungen

mußten die beiden mit besonderer Sorgfalt eingeschliffenen Hähne am Reaktionsgefäß durch starke Spiralfedern gesichert werden. Als Hahnfett diente eine ätherfeste

Schmiere. Da man nach THEILACKER (13) bei Lichteinwirkung mit einer langsamen Zersetzung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs rechnen muß, umwickelten wir das Reaktionsgefäß mit einer Aluminiumfolie. Die mit Hilfe eines Thermostaten eingestellte Versuchstemperatur schwankte maximal um 0,1 Grad.

Nach einer Reaktionsdauer von etwa 100 bis 200 Stunden wurde aus dem Reaktionsgefäß eine Gasprobe entnommen und mit Hilfe eines evakuierbaren Zwischenstücks unter Luftausschluß in das Probekölbchen K_3 überführt. Um den weitaus größten Teil des in der Gasprobe enthaltenen Benzoldampfs auszufrieren, kühlten wir das Probekölbchen zunächst mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf etwa -70°C ab und leiteten erst einige Zeit danach das Probegas über die Kapillare C_2 , die Kühlwendel W und die Kühlfalle F_2 in die Wärmeleitfähigkeitszelle. Zur Kühlung des Probekölbchens konnten wir nicht wie in anderen Fällen flüssige Luft verwenden, da unter diesen Temperaturbedingungen bei den herrschenden Volumenverhältnissen der gewünschte Meßdruck von 55 Torr nicht erreicht worden wäre. Mit Hilfe des Quecksilberniveaugefäßes Q ließ sich der am Kontaktmanometer M_1 fest vorgegebene Meßdruck gut reproduzierbar einstellen.

Als Kühlbad für die Wärmeleitfähigkeitszelle diente flüssiger Sauerstoff. Er hat gegenüber flüssiger Luft und flüssigem Stickstoff den Vorteil, daß sein Siedepunkt

auch im offenen Gefäß über längere Zeitspannen hinweg praktisch konstant bleibt. Da die Reinheit des verwendeten flüssigen Sauerstoffs und somit auch sein Siedepunkt von Lieferung zu Lieferung geringfügig schwankten, mußte bei vergleichenden Messungen stets Sauerstoff aus derselben Lieferung verwendet werden. Um Siedeverzüge und die damit verbundenen Temperaturschwankungen des Kühlbades auf ein Minimum zu beschränken, gaben wir in das Dewargefäß D_3 einige hochwirksame Vakuumsiedesteinchen. Da neben Temperaturschwankungen des Kühlbades auch Druckschwankungen in der Wärmeleitfähigkeitszelle die Messung empfindlich stören, mußten die Flüssigkeitsspiegel in den Dewargefäßen D_2 und D_3 während der Messung stets auf demselben Niveau gehalten werden. Zu diesem Zwecke wurden entsprechende Markierungen angebracht und die Verdampfungsverluste des flüssigen Sauerstoffs durch häufiges Nachfüllen ausgeglichen.

Nach dem Einschalten des Stromes stellten wir die Meßspannung am Netzgerät zunächst grob ein und korrigierten sie dann mit Hilfe der Kurbelwiderstände R_{ka} und R_{kb} so lange, bis der gewünschte Spannungswert von genau 14 Volt erreicht war. Da sich der stationäre Zustand am Meßdraht der Wärmeleitfähigkeitszelle stets erst nach einiger Zeit einstellte, mußte der Abgleich der Brücke mehrmals wiederholt werden, bevor wir einen zeitlich konstanten Widerstandswert beobachten konnten. Sicherheitshalber wurde der endgültige Widerstandswert immer erst eine Viertelstunde nach dem Einschalten des

Stromes abgelesen.

Nach beendeter Messung evakuierten wir bei unterbrochenem Stromkreis die Wärmeleitfähigkeitszelle. Es zeigte sich, daß ein verbleibender Restdruck von 10^{-3} Torr das Ergebnis der nachfolgenden Messung nicht merklich beeinflusste.

Die Widerstandswerte der Vergleichswasserstoffe bestimmten wir anschließend unter gleichen Bedingungen. Hierzu wurde der Normalwasserstoff aus dem Kolben K_1 bzw. das parawasserstoffreiche Gemisch aus dem Kolben K_2 über die Hähne h_8 , h_7 bzw. h_{18} , h_{17} , h_{14} , h_7 in die Wärmeleitfähigkeitszelle geleitet. Druckeinstellung und Widerstandsmessung erfolgten in der oben bereits angegebenen Weise.

Eine nähere Beschreibung der Versuche mit reinem Benzol, die zur Bestimmung der Blindkonstante b des Lösungsmittels dienten, erübrigt sich, da hierbei die gleiche Versuchstechnik angewandt wurde wie bei der Untersuchung benzolischer Lösungen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs. Es sei lediglich erwähnt, daß wir das Benzol zu diesem Zwecke durch sechsmaliges Einfrieren mit flüssiger Luft und anschließendes Evakuieren sorgfältig entgasten.

Meßergebnisse

1. Blindwerte für Benzol

In der im vorigen Kapitel beschriebenen Weise wurde zunächst die durch das Benzol katalysierte Para-Orthowasserstoffumwandlung bei 20 und 65°C untersucht und die Blindwerte b nach der Formel

$$b = \frac{1}{t} \log \frac{\Delta W_o}{\Delta W} \cdot \frac{V_{ges} - (1-\beta)V_{fl}}{\beta V_{fl}}$$

berechnet.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Benzolvolumina V_{fl} wurden durch Differenzwägung bestimmt. Nach dem gleichen Prinzip ermittelten wir die Volumina V_{ges} der verwendeten Reaktionsgefäße. Hierzu wurden die Gefäße leer und mit destilliertem Wasser gefüllt gewogen. Aus der resultierenden Gewichts Differenz ließen sich die Volumina unter Berücksichtigung der Wassertemperatur auf 0,1 ccm genau berechnen. Die angegebenen Widerstandswerte (W_n , W_p , W_Y) stellen Mittelwerte dreier aufeinanderfolgender Ablesungen dar. Der zeitliche Abstand zwischen diesen Ablesungen betrug etwa 15 Minuten.

Tabelle 1: Temperatur 20°C, Verteilungskoeffizient 0,0679

Vers. Nr.	$\bar{w}_n$ [Ω]	$\bar{w}_p$ [Ω]	$\bar{w}_\gamma$ [Ω]	$\Delta \bar{w}_o$ [Ω]	$\Delta \bar{w}$ [Ω]	t [Std]	V_{fl} [ccm]	V_{ges} [ccm]	$10^2 b$ [Std ⁻¹]
1	58,400	57,354	57,811	1,046	0,589	115,2	82,8	212,5	5,21
2	58,463	57,280	57,620	1,183	0,843	90,2	71,2	209,8	4,84
3	58,558	57,474	57,947	1,084	0,611	235,6	41,0	174,4	5,17
4	58,050	56,988	57,462	1,062	0,588	164,9	60,2	189,7	5,09
5	58,072	56,966	57,366	1,106	0,706	163,5	44,9	174,4	5,18
6	58,588	57,480	57,830	1,108	0,758	160,9	41,0	174,4	5,01
7	58,205	57,056	57,506	1,149	0,699	187,0	48,0	189,9	5,14

Mittelwert: $b_{20} = 5,09 \cdot 10^{-2}$ [Std⁻¹]

Tabelle 2: Temperatur 65°C, Verteilungskoeffizient 0,1075

Vers. Nr.	$\bar{w}_n$ [Ω]	$\bar{w}_p$ [Ω]	$\bar{w}_\gamma$ [Ω]	$\Delta \bar{w}_o$ [Ω]	$\Delta \bar{w}$ [Ω]	t [Std]	V_{fl} [ccm]	V_{ges} [ccm]	$10^2 b$ [Std ⁻¹]
8	58,025	56,955	57,523	1,070	0,502	167,4	47,6	174,4	5,06
9	58,298	57,111	57,656	1,187	0,642	138,4	48,6	174,0	4,82
10	58,023	57,008	57,583	1,015	0,440	186,1	50,0	174,4	4,71
11	58,290	57,117	57,680	1,173	0,610	141,0	48,2	174,0	5,09
12	58,275	57,115	57,744	1,160	0,531	165,1	55,2	189,9	4,87

Mittelwert: $b_{65} = 4,91 \cdot 10^{-2}$ [Std⁻¹]

Wie man aus den Tabellen entnehmen kann, liegen die Reaktionszeiten etwa zwischen 100 und 250 Stunden. Aus der Tatsache, daß die errechneten b-Werte keine Abhängigkeit von der Reaktionszeit erkennen lassen, kann man schließen, daß bei der angewandten Versuchstechnik Diffusions- und Lösungsvorgänge keine zeitbestimmenden Schritte darstellten.

2. Untersuchung benzolischer Lösungen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

Das Produkt aus Konzentration und spezifischer Umwandlungskonstante wurde nach der Formel

$$ac = \frac{1}{t} \log \frac{\Delta w_o}{\Delta w} \cdot \frac{V_{ges} - (1-\beta)V_{fl}}{\beta V_{fl}} - b$$

berechnet.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Resultate zusammengefaßt. Es sei bemerkt, daß wir uns auf eine näherungsweise Berechnung von ac beschränken mußten, da weder die Dichten noch die Verteilungskoeffizienten für unsere Lösungen bei den gewählten Versuchstemperaturen bekannt waren. Wir bedienten uns deshalb zur Berechnung der Lösungsvolumina V_{fl} der Dichten des reinen Benzols. Ebenso ersetzten wir den unbekannten Verteilungskoeffizienten der Lösung näherungsweise durch den Verteilungskoeffizienten des reinen Lösungsmittels. Da die Konzentration der verwendeten Lösung bei nur 4 mMol/l lag, dürfte jedoch der entstandene Fehler in beiden Fällen vernachlässigbar sein.

Tabelle 3: Temperatur 20°C, Verteilungskoeffizient: 0,0679
Konzentration: 3,97 mMol/l

Vers. Nr.	W_n [Ω]	W_p [Ω]	W_Y [Ω]	ΔW_o [Ω]	ΔW [Ω]	t [Std]	V_{fl} [ccm]	V_{ges} [ccm]	$10^2 ac$ [Std ⁻¹]
13	58,264	57,082	57,645	1,182	0,619	244,4	45,3	189,9	0,43
14	58,223	57,029	57,436	1,194	0,787	163,8	45,3	189,9	0,22
15	58,269	57,155	57,568	1,114	0,701	172,6	44,7	189,9	0,60
16	58,297	57,231	57,651	1,066	0,646	187,8	44,2	189,9	0,65
17	58,206	57,099	57,505	1,107	0,701	178,9	43,8	189,9	0,47

Mittelwert: $ac_{20} = 0,47 \cdot 10^{-2}$ [Std⁻¹]

Tabelle 4: Temperatur: 65°C, Verteilungskoeffizient: 0,1075
Konzentration: 3,75 mMol/l

Vers. Nr.	W_n [Ω]	W_p [Ω]	W_Y [Ω]	ΔW_o [Ω]	ΔW [Ω]	t [Std]	V_{fl} [ccm]	V_{ges} [ccm]	$10^2 ac$ [Std ⁻¹]
18	58,258	57,097	57,718	1,161	0,540	167,1	48,0	189,9	0,76
19	58,273	57,157	57,652	1,116	0,621	128,2	47,3	189,9	0,86
20	58,275	57,173	57,691	1,102	0,584	147,3	46,8	189,9	0,60
21	58,273	57,076	57,627	1,197	0,646	137,0	46,4	189,9	0,91
22	58,226	57,155	57,568	1,071	0,658	110,3	46,4	189,9	0,80

Mittelwert: $ac_{65} = 0,79 \cdot 10^{-2}$ [Std⁻¹]

Die weitere Auswertung dieser Ergebnisse erfolgt im übernächsten Kapitel.

Aus den Tabellen 3 und 4 kann man entnehmen, daß die berechneten ac -Werte mit steigender Versuchsnummer keine Tendenz zu höheren oder niedrigeren Werten erkennen lassen. Da alle Versuche mit derselben Lösung durchgeführt wurden, können wir deshalb eine merkliche Veränderung der Lösung während der Meßreihe durch Photolyse oder Reaktion mit Sauerstoff ausschließen. Um festzustellen, ob bereits bei 65°C eine Pyrolyse des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs stattfindet, führten wir die Messungen abwechselnd bei 20 und 65°C durch. (Reihenfolge: 13, 18, 14, 19, 15, 20 usw.) Betrachtet man die Größe der ac -Werte im Zusammenhang mit der angegebenen Reihenfolge, so kann man keine Anzeichen erkennen, die auf eine thermische Zersetzung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs hinweisen.

Fehlerabschätzung

Wir betrachten die Funktion

$$G(W_n, W_p, W_\gamma, t, V_{fl}, V_{ges}, \beta) = \log \frac{W_n - W_p}{W_n - W_\gamma} \cdot \frac{V_{ges} - (1 - \beta) V_{fl}}{\beta V_{fl}} \cdot \frac{1}{t}$$

Hierbei ist G identisch mit b oder $(ac+b)$, je nachdem, ob es sich um Untersuchungen des reinen Lösungsmittels oder einer Lösung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs handelt. Als Fehlerquellen kommen neben den Widerstandswerten W_n, W_p, W_γ die Volumina V_{fl} und V_{ges} sowie

die Reaktionszeit t in Frage. (Der Einfluß des Fehlers im Verteilungskoeffizienten β wird erst in der abschließenden Diskussion dargelegt). Da bei Reaktionszeiten von 100 bis 250 Stunden unser Zeitfehler von etwa 10 Minuten in der Größenordnung von einem Promille liegt, kann er bei einer Fehlerabschätzung unberücksichtigt bleiben. Die Volumina V_{fl} (etwa 40 bis 50 ccm) und V_{ges} (rund 200 ccm) bestimmten wir auf 0,1 ccm genau. Auch hier liegen die Fehler weit unter der Prozentgrenze und können deshalb vernachlässigt werden. Somit gilt für den relativen Fehler in G im ungünstigsten Falle folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{1}{G} \left[\left| \left(\frac{\partial G}{\partial W_h} \right) \cdot \Delta W_h \right| + \left| \left(\frac{\partial G}{\partial W_p} \right) \cdot \Delta W_p \right| + \left| \left(\frac{\partial G}{\partial W_y} \right) \cdot \Delta W_y \right| \right]$$

Bei unseren Versuchen haben wir die Reaktionszeiten stets so gewählt, daß der Widerstandswert der Wasserstoffprobe aus dem Reaktionsgefäß W_y etwa in der Mitte zwischen W_n und W_p lag. Bedient man sich der Beziehung $W_y \approx \frac{W_n + W_p}{2}$ und berücksichtigt man, daß

$$\Delta W_n = \Delta W_p = \Delta W_y \equiv \Delta W_1,$$

so erhält man aus der obigen Gleichung folgende einfache Beziehung:

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{0,434}{\log 2} \cdot \frac{4 \Delta W_1}{W_n - W_p}$$

Die Widerstandsdifferenz $W_n - W_p \equiv \Delta W_0$ lag bei allen unseren Messungen etwa bei 1Ω . Der Widerstandsfehler ΔW_1 dürfte $0,01 \Omega$ kaum überschreiten. Dieser relativ große Widerstands-

fehler ist nicht auf die Ungenauigkeit der Präzisionswiderstände der Wheatstoneschen Brücke zurückzuführen. Er kommt vielmehr durch Widerstandsschwankungen des Meßdrahtes der Wärmeleitfähigkeitszelle zustande. Die Ursachen für diese Widerstandsschwankungen dürften in erster Linie in kleinen Temperaturschwankungen des Kühlbades der Zelle infolge unterschiedlich starken Siedens zu suchen sein.

Setzt man $W_n - W_p = 1$ und $\Delta W_1 = 0,01$ ein, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta G}{G} \approx 0,06$$

Aus diesem Ergebnis kann man folgern, daß die Werte für b bzw. für $(ac+b)$ maximal um etwa 6% vom Mittelwert abweichen dürfen. Da diese Bedingung in jedem Falle erfüllt war, mußten bei der Mittelwertbildung alle in den Tabellen 1-4 angegebenen b - bzw. $(ac+b)$ -Werte berücksichtigt werden.

In den folgenden Tabellen 5 - 8 sind die Abweichungen (Δb bzw. $\Delta(ac+b)$) der einzelnen G -Werte vom Mittelwert G_m zusammengestellt.

Tabelle 5 Mittelwert $b_{20} = 5,09 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Vers.Nr.	1	2	3	4	5	6	7
$10^2 b$	5,21	4,84	5,17	5,09	5,18	5,01	5,14
$ 10^2 \Delta b $	0,12	0,25	0,08	0,00	0,09	0,08	0,05

Tabelle 6 Mittelwert $b_{65} = 4,91 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Vers.Nr.	8	9	10	11	12
$10^2 b$	5,06	4,82	4,71	5,09	4,87
$ 10^2 \Delta b $	0,15	0,09	0,20	0,18	0,04

Tabelle 7 Mittelwert $(ac+b)_{20} = 5,56 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Vers.Nr.	13	14	15	16	17
$10^2 (ac+b)$	5,52	5,31	5,69	5,74	5,56
$ 10^2 \Delta (ac+b) $	0,04	0,25	0,13	0,18	0,00

Tabelle 8 Mittelwert $(ac+b)_{65} = 5,70 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Vers.Nr.	18	19	20	21	22
$10^2 (ac+b)$	5,67	5,77	5,51	5,82	5,71
$ 10^2 \Delta (ac+b) $	0,03	0,07	0,19	0,12	0,01

Der durchschnittliche Fehler der Einzelmessung

$$\overline{\Delta f} = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta f_i|}{n}$$

hat für b bzw. $(ac+b)$ bei 20 und 65°C folgende Werte:

$$\overline{\Delta b}_{20} = 0,095 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}] , \overline{\Delta b}_{65} = 0,13 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$$

$$\overline{\Delta (ac+b)}_{20} = 0,12 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}] , \overline{\Delta (ac+b)}_{65} = 0,085 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$$

Wegen der relativ kleinen Anzahl von Messungen verwenden wir an Stelle des durchschnittlichen Fehlers des Mittelwertes den durchschnittlichen Fehler der Einzelmessung als Fehlermaß. Er beträgt sowohl für b als auch für $(ac+b)$ etwa $0,1 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$, was in beiden Fällen einem relativen Fehler von ca. 2% entspricht.

Bei der Abschätzung des Fehlers in ac muß man folgendes berücksichtigen: Wir bestimmten einerseits $F = (ac+b)$ und andererseits unabhängig hiervon b . Beide Fehler ΔF und Δb beeinflussen deshalb den Fehler von ac .

Es gilt somit $ac = F - b$

und $\Delta_{F,ac} = \Delta F$ sowie $\Delta_{b,ac} = \Delta b$

wobei $\Delta F = \Delta b = 0,1 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Wendet man das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz an, so ergibt sich

$$\Delta_{ac} = \sqrt{(\Delta_{F,ac})^2 + (\Delta_{b,ac})^2} = 0,14 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$$

Somit gilt

$$ac_{20} = (0,47 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$$

und

$$ac_{65} = (0,79 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$$

Die ac -Werte bei 20 bzw. 65°C sind demnach mit einem Fehler von 30% bzw. 18% behaftet.

Auswertung der Meßergebnisse

Um aus dem Produkt ac , das durch unsere Messungen bestimmt wurde, die Konzentration c der paramagnetischen Moleküle berechnen zu können, müssen wir die spezifische Umwandlungskonstante a kennen. Für Monoradikale (magnetisches Moment $\sqrt{3} \mu_B$) hat a nach Messungen von SCHWAB und AGALLIDIS (6) einen Wert von $2,6 \cdot 10^{-2} [1 \cdot \text{mMol}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}]$. Einer Theorie von WIGNER (3) zufolge besteht eine direkte Proportionalität zwischen der spezifischen Umwandlungskonstante einerseits und dem Momentquadrat des paramagnetischen Stoßpartners andererseits. Wir können also von dem a -Wert für Monoradikale ausgehend unsere spezifische Umwandlungskonstante berechnen, wenn wir wissen, welches magnetische Moment den paramagnetischen Molekülen in unserem Falle zugeordnet werden muß.

Wir setzen voraus, daß sich die paramagnetischen Moleküle des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs in einem angeregten Molekülzustand befinden. Gegen die Annahme, daß es sich hierbei um den Triplettzustand handelt, sprechen verschiedene experimentelle Befunde: JARRETT, SLOAN und VAUGHAN (22) konnten zeigen, daß das ESR-Spektrum des gelösten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs eine Protonenhyperfeinstruktur aufweist. Das erhaltene Spektrum deutet darauf hin, daß beide Molekülhälften bezüglich der Elektronenspins unabhängig voneinander sind. REITZ und WEISSMAN (15) untersuchten nach derselben Methode Lösungen des an den exozyklischen Kohlenstoffatomen durch C^{13} markierten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs. Die

Analyse des Spektrums, das in diesem Falle eine gut ausgeprägte C^{13} -Hyperfeinstruktur zeigt, führte zu der Erkenntnis, daß die beiden Elektronenspins im Molekül nicht merklich miteinander wechselwirken.

Aufbauend auf die experimentellen Befunde schlugen REITZ und WEISSMAN (loc. cit.) für den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff ein Termschema vor, dessen theoretische Herleitung bis jetzt allerdings nicht gelungen ist. Demnach soll oberhalb des Singulettgrundzustandes, in dem sich die diamagnetischen Moleküle befinden, ein entarteter Singulett-Triplettzustand liegen, der den paramagnetischen Molekülen zugeordnet ist. Zur Auswertung der Versuchsergebnisse machen wir von dieser Vorstellung Gebrauch. Das magnetische Moment unserer paramagnetischen Moleküle beträgt somit $\sqrt{6} \mu_B$. Als spezifische Umwandlungskonstante ergibt sich dann $5,2 \cdot 10^{-2} [l \cdot \text{Std}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1}]$.

Wir können nunmehr mit Hilfe dieser Umwandlungskonstante aus dem Mittelwert $ac_{20} = 0,47 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$ die Konzentration der paramagnetischen Moleküle bei 20°C berechnen und erhalten

$$c_{20} = 0,090 [\text{mMol/l}]$$

Die spezifische Umwandlungskonstante für Monoradikale, die als Grundlage für die Berechnung unserer Umwandlungskonstante diente, wurde von SCHWAB und AGALLIDIS (loc.cit.) bei Zimmertemperatur bestimmt. Bevor wir die Konzentration der paramagnetischen Moleküle bei 65°C berechnen, müssen wir untersuchen, ob diese Konstante wesentlich von der

Temperatur abhängt. Nach der Theorie von WIGNER (loc.cit.) ist nur mit einer schwachen Temperaturabhängigkeit zu rechnen, wobei die Frage nach dem Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten offen bleibt. Einen experimentellen Beitrag zu dieser Betrachtung stellen die Messungen von FARKAS und SACHSSE (2) dar. Die genannten Autoren untersuchten die Temperaturabhängigkeit der durch den Sauerstoff katalysierten Ortho-Parawasserstoffumwandlung und kamen zu dem Ergebnis, " daß die Reaktion im wesentlichen temperaturunabhängig verläuft". Wir glauben, daß wir angesichts der zitierten theoretischen und experimentellen Befunde die spezifische Umwandlungskonstante für unseren Zweck als temperaturunabhängig betrachten können, zumal das in Frage kommende Temperaturintervall nur 45 Grad umfaßt.

Die Konzentration der paramagnetischen Moleküle bei 65°C kann nunmehr aus dem Mittelwert $a_{c_{65}} = 0,79 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$ und der spezifischen Umwandlungskonstante $a = 5,2 \cdot 10^{-2} [1 \cdot \text{mMol}^{-1} \text{Std}^{-1}]$ berechnet werden. Wir erhalten:

$$c_{65} = 0,152 [\text{mMol/l}]$$

Die analytische Gesamtkonzentration des Tschitschibabin-schen Kohlenwasserstoffs in der benutzten benzolischen Lösung hatte bei 20°C folgenden Wert:

$$c_{A20} = 3,97 [\text{mMol/l}]$$

Der Konzentrationswert für 65°C war wegen der Volumenausdehnung der Lösung etwas kleiner. Wir berechneten ihn aus c_{A20} unter Benutzung der Dichten des reinen Benzols bei 20 und 65°C und erhielten

$$c_{A65} = 3,75 \text{ [mMol/l]}$$

Aus den beiden Konzentrationswerten c und c_A läßt sich der prozentuale Anteil der paramagnetischen Moleküle am insgesamt in Lösung vorhandenen Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs berechnen. Wir erhalten

$$\text{bei } 20^\circ\text{C} : 100 \cdot \frac{c_{20}}{c_{A20}} = 2,3 \%$$

$$\text{bei } 65^\circ\text{C} : 100 \cdot \frac{c_{65}}{c_{A65}} = 4,1 \%$$

Der relative Fehler der analytischen Konzentration c_A dürfte in der Größenordnung von 1% liegen. Er kann deshalb vernachlässigt werden. Wenn man den Fehler in der spezifischen Umwandlungskonstante nicht berücksichtigt, so gelten für die angegebenen Prozentzahlen die gleichen relativen Fehler wie für die dazugehörigen Produkte ac . Somit gilt:

Anteil der paramagnetischen Moleküle bei 20°C: $[2,3 \pm 0,7]\%$

Anteil der paramagnetischen Moleküle bei 65°C: $[4,1 \pm 0,7]\%$

Diese Fehlerangabe ist jedoch nur für den Fall, daß man beide Prozentangaben miteinander vergleichen will, ausreichend. Bei einer absoluten Betrachtung der Prozentsätze muß der Fehler in der spezifischen Umwandlungskonstante selbstverständlich berücksichtigt werden. Er beträgt nach Angabe von SCHWAB und AGALLIDIS (loc.cit.) 23%. Macht man von dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz Gebrauch, so ergeben sich relative Fehler von 38% und 29%. Es gilt also:

Anteil der paramagnetischen Moleküle bei 20°C: $[2,3 \pm 0,9] \%$

Anteil der paramagnetischen Moleküle bei 65°C: $[4,1 \pm 1,2] \%$

Der große relative Fehler dieser Ergebnisse ist im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückzuführen:

1. Bedingt durch die außerordentlich schlechte Löslichkeit des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs wird das Produkt ac sehr klein. Ein verhältnismäßig kleiner Absolutfehler bei der Widerstandsmessung ist deshalb gleichbedeutend mit einem recht großen relativen Fehler in ac .
2. Die benutzte spezifische Umwandlungskonstante ist mit einem relativen Fehler von 23% belastet.

Diskussion

1. Die Blindkonstante des Lösungsmittels

Wie bei der Ableitung des Zeitgesetzes bereits erwähnt, katalysiert auch reinstes Benzol wegen der magnetischen Kernmomente seiner Wasserstoffatome die Para-Orthowasserstoffumwandlung. Untersuchungen von benzolischen Lösungen paramagnetischer Moleküle kann man deshalb nur dann sinnvoll auswerten, wenn man die Blindkonstante b des Lösungsmittels kennt. Aus den gewonnenen Meßdaten kann man zunächst nur die Summe $(ac+b)$ berechnen. Wegen der geringen Löslichkeit des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs war bei unseren Messungen b weitaus größer als ac . Deshalb mußten wir b möglichst genau ermitteln, um den relativen Fehler der zu bestimmenden Radikalkonzentration c in zumutbaren Grenzen zu halten. Auf zwei aus der Literatur bekannte b -Werte konnten wir nicht zurückgreifen, da sich diese um etwa 25% unterscheiden.

Nach unseren Messungen bei 20°C beträgt b $5,09 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Nach FARKAS und SACHSSE (2) beträgt b $5,16 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Nach SCHWAB und AGALLIDIS (6) beträgt b $4,16 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$

Unsere Blindkonstante stimmt also sehr gut mit der von FARKAS und SACHSSE (loc. cit.) ermittelten überein. Beim Vergleich mit dem von SCHWAB und AGALLIDIS (loc. cit.) angegebenen Wert muß man berücksichtigen, daß diese Autoren bei der Auswertung ihrer Versuchsdaten einen Verteilungskoeffizienten von 0,07 einsetzten. Würde man mit dem von uns benutzten Verteilungskoeffizienten von 0,0679 rechnen, so ergäbe sich b zu $4,3 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$. Wenn man außerdem bedenkt, daß dieser Wert allein auf Grund der Unsicherheit bei der Widerstandsmessung mit einem Fehler von 15% behaftet ist, so kann man bei Berücksichtigung der beiderseitigen Fehler auch in diesem Falle noch von einer leidlichen Übereinstimmung mit unserem b-Wert sprechen. Zum Teil könnte die Differenz zwischen diesen beiden b-Werten auf unterschiedliche Reinheitsgrade*) des verwendeten Benzols zurückgeführt werden.

Versuche von FARKAS und SACHSSE (2) haben gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der durch paramagnetische Moleküle in homogener Phase katalysierten Para-Orthowasserstoffumwand-

*) Wir benutzten für unsere Zwecke "Benzol kristallisierbar, zur Analyse" von MERCK. Durch fünfstündiges Kochen mit Natrium p.a. befreiten wir es weitgehend von Wasser und destillierten es anschließend über eine Kolonne. Zur Herstellung der Lösung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs und zur Bestimmung der Blindkonstante benutzten wir Benzol aus derselben Vorratsflasche, um eine Beeinflussung unserer ac-Werte durch geringfügige Reinheitsunterschiede im Benzol auszuschließen.

lung nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird. Wir konnten deshalb von vornherein damit rechnen, daß auch die Blindkonstante b nur einen geringen Temperaturkoeffizienten aufweist. Unsere Messungen bei 65°C ergaben mit $4,91 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]$ einem niedrigeren b -Wert als unsere Messungen bei 20°C . Im folgenden wollen wir untersuchen, auf welche Einflüsse die Abnahme der Blindkonstante mit steigender Temperatur zurückgeführt werden kann.

Nimmt man an, daß schon bei Zimmertemperatur praktisch alle Zusammenstöße zwischen Wasserstoff- und Benzolmolekülen mit einer Energie erfolgen, die für die Wasserstoffumwandlung ausreicht, so verbleiben drei Faktoren, die den Temperaturkoeffizienten von b bestimmen: die Stoßzahl, die Konzentration des Benzols und die Stoßausbeute. Bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 65°C nimmt die der Wurzel aus T proportionale Stoßzahl und somit auch b um etwa 7% zu. Andererseits muß man beachten, daß b in analoger Weise wie ac konzentrationsabhängig ist. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Benzolkonzentration infolge der Volumenausdehnung. Die oben angeführte Temperatursteigerung bewirkt eine Konzentrationsverminderung von etwa 6% . Um denselben Prozentsatz nimmt auch b ab. Da sich die beiden bisher diskutierten Effekte in unserem Falle praktisch kompensieren, muß die Blindkonstante in derselben Weise von der Temperatur abhängen wie die Stoßausbeute. Nach WIGNER (3) gilt:

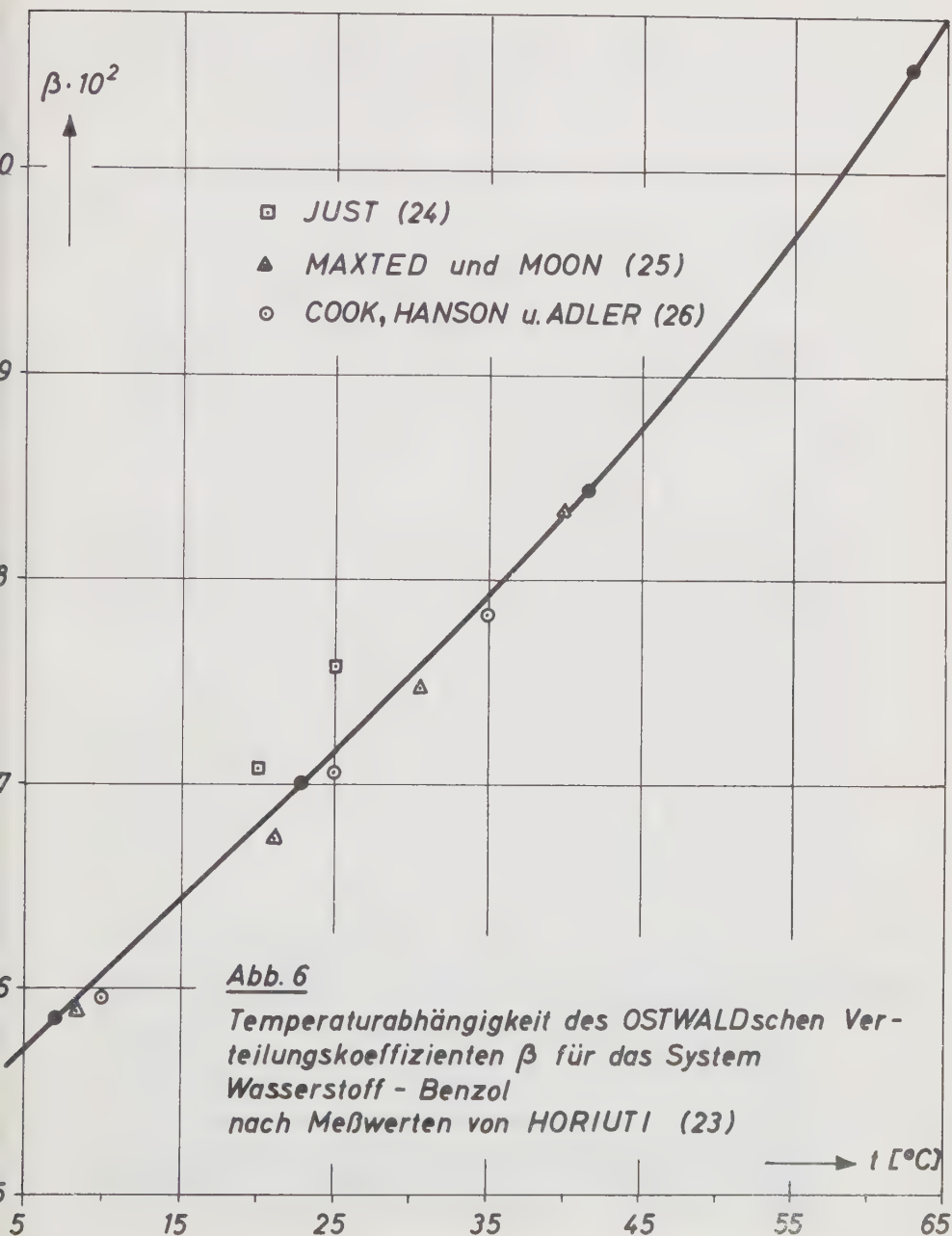
$$S \sim \frac{1}{T \cdot a_S^6(T)}, \text{ wobei } \begin{array}{l} S = \text{Stoßausbeute} \\ T = \text{absolute Temperatur} \\ a_S = \text{minimaler Stoßabstand} \end{array}$$

Die Stoßausbeute ist also einerseits umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Andererseits nimmt der minimale Stoßabstand infolge der Sutherlandschen Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts mit steigender Temperatur ab. Da die Faktoren $1/T$ und a_g^{-6} den Temperaturkoeffizienten von S in entgegengesetzter Weise beeinflussen, ist nur eine schwache Temperaturabhängigkeit für b zu erwarten. Die geringe Abnahme der Blindkonstante mit steigender Temperatur, die sich aus unseren Messungen ergab, liegt nach obiger Beziehung also im Bereich des Möglichen.

Beim Vergleich der Blindwerte für 20 und 65°C muß man berücksichtigen, daß zu ihrer Berechnung zwei verschiedene Verteilungskoeffizienten benutzt werden mußten, da die Gaslöslichkeit temperaturabhängig ist. Die Fehler dieser beiden Koeffizienten können sich sowohl in der Größe als auch im Vorzeichen unterscheiden und deshalb den Wert der errechneten Blindkonstanten wesentlich beeinflussen. Einen Überblick über die Streuung der von verschiedenen Autoren gemessenen β -Werte gibt die folgende Tabelle 9 sowie Abbildung 6. Die für unsere Zwecke benötigten Verteilungskoeffizienten entnehmen wir der in Abbildung 6 dargestellten Kurve, deren Verlauf durch die HORIUTISchen Werte bestimmt wird.

Tabelle 9: Ostwaldsche Verteilungskoeffizienten
für das System Wasserstoff - Benzol
bei verschiedenen Temperaturen

t °C	β	Autoren
7,0	0,0585	HORIUTI (23)
22,9	0,0700	
41,3	0,0844	
62,8	0,1051	
20,0	0,0707	JUST (24)
25,0	0,0756	
8,3	0,0589	MAXTED und MOON (25)
21,2	0,0674	
30,6	0,0747	
40,0	0,0834	
10,0	0,0596	COCK, HANSON und ADLER (26)
25,0	0,0705	
35,0	0,0783	



Es zeigt sich, daß die Meßwerte verschiedener Autoren manchmal ganz erheblich voneinander abweichen. So findet JUST (loc.cit.) zum Beispiel bei 25°C einen um 7% höheren β -Wert als COCK, HANSON und ADLER (loc.cit). Abbildung 6 zeigt außerdem, daß alle Autoren außer HORIUTI (loc.cit.) nur Messungen bei Temperaturen bis zu 40°C durchgeführt haben. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß durch einen hohen Dampfdruck des Lösungsmittels die Bestimmung von β wesentlich erschwert wird. Deshalb muß man auch dem bei $62,8^{\circ}\text{C}$ gemessenen Wert einen größeren Fehler zubilligen als den übrigen β -Werten.

Würde man mit einem um nur 3% kleineren Verteilungskoeffizienten für 65°C rechnen, so ergäben sich übereinstimmende Blindkonstanten bei 20 und 65°C . Dieses Beispiel zeigt, daß Fehler in den benutzten Verteilungskoeffizienten von wenigen Prozenten *) eine Abnahme der Blindkonstante mit steigender Temperatur vorgetäuscht haben könnten. Wir halten diese Annahme mindestens für ebenso wahrscheinlich wie die bereits angedeutete Möglichkeit, daß die Temperaturabhängigkeit der Blindkonstante dem Einfluß der Stoßausbeute zuzuschreiben ist.

*) Ein Fehler in β von einigen Prozenten würde in unserem Falle den errechneten Bruchteil der paramagnetischen Moleküle des gelösten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs nicht wesentlich beeinflussen, da zur Berechnung von b und $(ac+b)$ bei einer bestimmten Temperatur stets derselbe Verteilungskoeffizient verwendet wurde. Bei der Differenzbildung $(ac+b)-b$ heben sich auch verhältnismäßig große Absolutfehler in b und $(ac+b)$, die von der Ungenauigkeit des Verteilungskoeffizienten herühren, gegenseitig praktisch auf, da $ac \ll b$.

2. Der Bruchteil der paramagnetischen Moleküle des gelösten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

Unsere Messungen an $4 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs bei 20°C ergaben einen Gehalt an paramagnetischen Molekülen von 2,3%. Im Gegensatz hierzu fanden SCHWAB und AGLIARDI (10), die sich zur Untersuchung des gelösten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs ebenfalls der Para-Orthowasserstoffmethode bedienten, einen weitaus höheren Wert, nämlich etwa 10%. Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Ergebnissen, die sich nicht mit Hilfe der beiderseitigen Meßfehler erklären läßt, könnte ihre Ursache in der unterschiedlichen Reinheit der verwendeten Lösungen haben. Wir stellten die für unsere Messungen benötigte Lösung durch Einwägen des in reiner Form gewonnenen festen Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs her. SCHWAB und AGLIARDI (loc.cit.) dagegen führten ihre Untersuchungen an einer Reaktionslösung durch, in der sich aus der entsprechenden Dichlorverbindung in nur 16%iger Ausbeute der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff gebildet hatte. Man kann nicht ausschließen, daß diese Reaktionslösung neben dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff und nicht umgesetztem Ausgangsprodukt auch Monoradikale enthielt. Für die Bildung von Monoradikalen bieten sich folgende zwei Möglichkeiten an. Setzt man voraus, daß die Abspaltung des Chlors aus dem p,p'-Biphenylen-bis-(diphenylchlormethan) in zwei Stufen

erfolgt, so muß man in der Reaktionslösung mit einer stationären Konzentration eines in diesem Falle monoradikalischen Zwischenproduktes rechnen. Über die Größenordnung dieser Konzentration lassen sich allerdings keine verbindlichen Angaben machen. Außerdem muß man beachten, daß das Ausgangsprodukt der Reaktion, das p,p'-Biphenylenbis-(diphenylchlormethan), sehr leicht an einem Kohlenstoffatom hydrolysiert wird. Aus dem hierdurch entstehenden Monochlorcarbinol könnte sich durch Chlorabspaltung ebenfalls ein Monoradikal bilden. Notwendige Voraussetzungen dafür, daß die von SCHWAB und AGLIARDI (10) benutzten Lösungen Monoradikale enthielten, waren also gegeben. Die Frage, ob der von diesen Autoren gefundene hohe Biradikalgehalt tatsächlich auf die Anwesenheit monoradikalischer Verunreinigungen zurückzuführen ist, können wir nicht entscheiden. THEILACKER (13) hat übrigens darauf hingewiesen, daß im vorliegenden Falle schon 3% Monoradikalgehalt bezogen auf das eingesetzte Ausgangsprodukt ausreichen würden, um den gesamten gefundenen Biradikalanteil vorzutäuschen.

Im folgenden wollen wir das Resultat unserer Messungen mit Ergebnissen vergleichen, die mit Hilfe anderer Untersuchungsmethoden gewonnen wurden.

Suszeptibilitätsmessungen nach der Gouyschen Methode von MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF (11) zeigten, daß der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff sowohl im festen Zustand als auch in seiner benzolischen Lösung ganz über-

wiegend in der diamagnetischen chinoiden Form vorliegt. Als obere Grenze für den Gehalt an paramagnetischen Molekülen geben die Autoren einen Wert von etwa 2% an. THEILACKER und Mitarbeiter (12) untersuchten ebenfalls mit Hilfe der magnetischen Waage eine Lösung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs in α -Methylnaphthalin. Aus den erhaltenen Meßdaten läßt sich ein Biradikalgehalt von 1 - 3 % errechnen. Infolge der Schwierigkeiten, die bei der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität auftreten, sind die angegebenen Prozentsätze mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Dennoch kann man sagen, daß die magnetochemischen Untersuchungen von MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF (loc.cit.) sowie THEILACKER und Mitarbeitern (loc.cit.) zu Ergebnissen führten, die dem Resultat unserer Messungen in keinem Falle widersprechen.

Bei einer vergleichenden Bewertung der Ergebnisse muß man berücksichtigen, daß mit Hilfe der magnetischen Waage nicht entschieden werden konnte, ob überhaupt paramagnetische Moleküle vorliegen. Die angegebenen Biradikalan-teile von maximal 2% bzw. 1-3% schließen wegen des Meßfehlers und der Unsicherheit bei der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität einen Wert von 0% nicht aus. Im Gegensatz hierzu konnten wir mit der Para-Orthowasserstoffmethode eindeutig zeigen, daß paramagnetische Moleküle vorliegen, denn selbst der höchste aller gemessenen Blindwerte b für das verwendete Lösungsmittel lag tiefer

als der niedrigste aller (ac+b)-Werte. Hieraus folgt, daß die Konzentration c der paramagnetischen Moleküle einen von Null verschiedenen Wert haben muß.

In neuerer Zeit wurde der gelöste Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff von verschiedenen Autoren mit Hilfe der Elektronenspinresonanzmethode untersucht. Messungen von HUTCHINSON und Mitarbeitern (14) ergaben einen Anteil an paramagnetischen Molekülen von etwa 4%. Da dieser Wert durch Vergleich mit dem nur schwer in reiner Form darstellbaren 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl erhalten wurde, muß man ihm einen relativ großen Fehler zubilligen. REITZ und WEISSMAN (15) konnten auf Grund ihrer experimentellen Befunde den Energieunterschied zwischen dem diamagnetischen Grundzustand und dem angeregten paramagnetischen Zustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs nur sehr grob abschätzen. Der angegebene Wert von 2-3 Kcal/Mol entspricht einem Anteil an paramagnetischen Molekülen von 11,4% bis 2,3%. Wegen der zu großen Spanne in der Konzentrationsangabe ist dieses Ergebnis für einen sinnvollen Vergleich mit unserem Konzentrationswert von $2,3 \pm 0,9 \%$ nicht geeignet. Der sicherlich wesentlich genauere Wert von HUTCHINSON (loc.cit.) stimmt mit dem Resultat unserer Messungen hinreichend überein, wenn man die beiderseitigen Fehler berücksichtigt.

Wir wollen unseren experimentellen Befund auch im Zusammenhang mit einer Theorie von HARTMANN, GLIEMANN und GEBLER (27) diskutieren, die sich mit der Ortho-Para-

wasserstoffumwandlung durch den Tschitschibabinschen-Kohlenwasserstoff befaßt. Die genannten Autoren behandeln den Stoßprozeß zwischen einem Wasserstoffmolekül und einem im Grundzustand befindlichen Molekül des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs auf quantenmechanischer Grundlage und nehmen als Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern magnetische Elektronenspin-Protonenspinkopplung an. Es zeigt sich, daß bei Zusammenstößen, die mit der erforderlichen Aktivierungsenergie erfolgen, die Übergangswahrscheinlichkeit für den Prozeß $p\text{-H}_2 \rightleftharpoons o\text{-H}_2$ von Null verschieden ist. Der vorausgesetzten Elektronenspin-Protonenspinkopplung zufolge geht das Molekül des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs bei einem erfolgreichen Stoß in einen angeregten Zustand mit parallelen Elektronenspins über. Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und diesem angeregten Zustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs müßte demnach in etwa die Aktivierungsenergie ΔE_1 der Reaktion darstellen.

Der angeführten Theorie zufolge muß man mit einem Beitrag der diamagnetischen Moleküle des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs zur Katalyse der Ortho-Parawasserstoffumwandlung rechnen. Dieser Beitrag findet seinen quantitativen Ausdruck in folgender Beziehung:

$$\frac{V_{\text{dia}}}{V_{\text{para}}} = \frac{W_{\text{dia}}}{W_{\text{para}}} \cdot \frac{Z_{\text{dia}}}{Z_{\text{para}}} \cdot e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}}$$

- wobei: V_{dia} = Umwandlungsgeschwindigkeit der diamagnetischen Moleküle
- V_{para} = Umwandlungsgeschwindigkeit der paramagnetischen Moleküle
- W_{dia} = Übergangswahrscheinlichkeit für Stöße mit diamagnetischen Molekülen
- W_{para} = Übergangswahrscheinlichkeit für Stöße mit paramagnetischen Molekülen
- Z_{dia} = Stoßzahl für Zusammenstöße mit diamagnetischen Molekülen
- Z_{para} = Stoßzahl für Zusammenstöße mit paramagnetischen Molekülen.

Unter paramagnetischen Molekülen sind in diesem Falle Monoradikale ($\sqrt{3}u_B$) zu verstehen.

Setzt man näherungsweise

$$\frac{Z_{\text{dia}}}{Z_{\text{para}}} = 1 ,$$

so erhält man

$$\frac{V_{\text{dia}}}{V_{\text{para}}} = \frac{W_{\text{dia}}}{W_{\text{para}}} \cdot e^{-\frac{\Delta \epsilon}{KT}}$$

$\Delta \epsilon$ ist folgendermaßen definiert: Ist ΔE_1 die Aktivierungsenergie für die durch diamagnetische Moleküle katalysierte Ortho-Parawasserstoffumwandlung und ΔE_2 die Aktivierungsenergie für die durch paramagnetische Moleküle katalysierte Ortho-Parawasserstoffumwandlung, dann gilt:

$$\Delta \epsilon = \Delta E_1 - \Delta E_2 .$$

Das Verhältnis $V_{\text{dia}}/V_{\text{para}}$ wird wesentlich durch die Exponentialfunktion bestimmt. Um quantitative Aussagen über den Beitrag der diamagnetischen Moleküle zur Katalyse der Ortho-Parawasserstoffumwandlung machen zu können, muß man deshalb $\Delta\mathcal{E}$ möglichst genau kennen. Für $\Delta\mathcal{E} = 0$ gilt:

$$\frac{V_{\text{dia}}}{V_{\text{para}}} = \frac{W_{\text{dia}}}{W_{\text{para}}} \approx 0,2$$

Wir würden in diesem Falle von einem scheinbaren Anteil an Monoradikalen von 20% oder von einem scheinbaren Biradikalanteil von 10% sprechen.

Im folgenden wollen wir versuchen, $\Delta\mathcal{E}$ abzuschätzen. Hierzu müssen wir zumindest die Größenordnung von $\Delta\mathcal{E}_1$ und $\Delta\mathcal{E}_2$ kennen. Wie später gezeigt wird, beträgt der Energieunterschied zwischen dem diamagnetischen Grundzustand und dem angeregten paramagnetischen Zustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs unseren Untersuchungen zufolge 3 Kcal/Mol. Es erscheint uns sinnvoll, diesen Wert für $\Delta\mathcal{E}_1$ einzusetzen.

Da die Temperaturabhängigkeit der durch organische Monoradikale katalysierten Ortho-Parawasserstoffumwandlung im flüssigen Medium bisher nicht untersucht wurde, sind wir bei der Abschätzung von $\Delta\mathcal{E}_2$ auf die folgenden experimentellen Befunde von FARKAS und SACHSSE (2) angewiesen. Diese Autoren fanden, daß die durch Sauerstoffmoleküle in der Gasphase katalysierte Ortho-Parawasserstoffumwandlung praktisch temperaturunabhängig verläuft. So hat zum Beispiel die

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 293°K einen Wert von $9,16 \text{ [l}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{Min}^{-1}]$ und bei 373°K einen Wert von $10,00 \text{ [l}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{Min}^{-1}]$. Dieser geringen Temperaturabhängigkeit entspricht eine Aktivierungsenergie von nur $0,2 \text{ Kcal/Mol}$. Einer anderen Veröffentlichung von PARKAS und SACHSSE (4) kann man entnehmen, daß sich die oben angegebene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Zimmertemperatur praktisch nicht ändert, wenn die Reaktion anstatt in der Gasphase in wässriger Phase stattfindet. Wir können deshalb annehmen, daß die durch Sauerstoffmoleküle katalysierte Ortho-Parawasserstoffumwandlung auch in flüssiger Phase nur sehr geringe Aktivierungsenergie erfordert. Da die Ortho-Parawasserstoffumwandlung durch paramagnetische Moleküle stets nach demselben Mechanismus verläuft, sollte auch die erforderliche Aktivierungsenergie immer in derselben Größenordnung liegen. Man kann deshalb damit rechnen, daß ΔE_2 in jedem Falle kleiner als 1 Kcal/Mol sein wird.

Wir setzen also $\Delta E_1 \approx 3 \text{ Kcal/Mol}$ und $\Delta E_2 < 1 \text{ Kcal/Mol}$. Für $\Delta \mathcal{E}$ ergibt sich somit ein Mindestwert von ungefähr 2 Kcal/Mol . Berechnet man mit Hilfe dieses Wertes das Verhältnis der Umwandlungsgeschwindigkeiten, so erhält man:

$$\frac{v_{\text{dia}}}{v_{\text{para}}} \approx 0,007$$

Dies entspricht einem scheinbaren Biradikalgehalt von nur $0,35\%$.

Ein Beitrag der diamagnetischen Moleküle zur Katalyse der Ortho-Parawasserstoffumwandlung kann prinzipiell dadurch erkannt werden, daß man das Resultat der Ortho-Parawasser-

stoffmethode mit den entsprechenden Ergebnissen der anderen magnetischen Meßmethoden vergleicht. Man kann diesen zusätzlichen Beitrag allerdings nur dann erfassen, wenn die Meßgenauigkeit der in Frage kommenden Methoden es gestattet. So könnte beispielsweise der oben abgeschätzte zusätzliche scheinbare Biradikalgehalt von 0,35% wegen der Fehler, die den zu vergleichenden Werten beigemessen werden müssen, nicht nachgewiesen werden.

Wenn man das Resultat unserer Messungen mit den Werten vergleicht, die HUTCHINSON (14) mit der ESR-Methode oder MÜLLER (11) bzw. THEILACKER (12) mit Hilfe der magnetischen Waage erhalten haben, so kann man keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines zusätzlichen scheinbaren Paramagnetismus finden. Wir müssen deshalb annehmen, daß die diamagnetischen Moleküle des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs tatsächlich nur einen geringen Beitrag zur Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung leisten.

3. Die Temperaturabhängigkeit des Gehaltes an paramagnetischen Molekülen

Wir gehen davon aus, daß die paramagnetischen Moleküle des gelösten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs einem angeregten Molekülzustand angehören, dem somit eine höhere Energie zuzuordnen ist als dem diamagnetischen Grundzustand. Demnach muß der Bruchteil der paramagnetischen Moleküle mit zunehmender Temperatur anwachsen. Die Temperaturabhängigkeit des Anteils an paramagnetischen Molekülen findet ihren quantitativen Ausdruck in folgender Beziehung aus der Quantenstatistik:

$$\frac{n_{\text{para}}}{n_{\text{dia}}} = \frac{4}{1} e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

Hierbei gilt:

n_{para} = Anzahl der paramagnetischen Moleküle

n_{dia} = Anzahl der diamagnetischen Moleküle

E = Energieunterschied zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand

Das Verhältnis der statistischen Gewichte hat in unserem Falle einen Wert von 4 : 1, da wir von der Annahme ausgehen, daß der angeregte Molekülzustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs ein entarteter Singulett-Triplett-Zustand ist.

Unsere Messungen bei 20 bzw. 65°C ergaben Anteile an paramagnetischen Molekülen von 2,3 bzw. 4,1%. Um diesen experimentellen Befund zu überprüfen, setzen wir unsere Resultate in die obige Beziehung ein und berechnen für beide Temperaturen die Energiedifferenz ΔE . Wenn unsere Ergebnisse den Temperatureinfluß auf die Konzentration der paramagnetischen Moleküle quantitativ richtig wiedergeben, müssen beide ΔE -Werte übereinstimmen. Wir erhalten:

für 20°C : $\Delta E = 2,99 \text{ Kcal/Mol}$

für 65°C : $\Delta E = 3,05 \text{ Kcal/Mol}$

Die geringe Abweichung zwischen den beiden ΔE -Werten läßt sich befriedigend erklären, wenn man berücksichtigt, daß

den beiden Prozentangaben, die zur Berechnung der Energiedifferenz herangezogen wurden, ein Absolutfehler von 0,7% zugebilligt werden muß. Berechnet man, vom Mittelwert der beiden Energiedifferenzen (3,02 Kcal/Mol) ausgehend, den Anteil an paramagnetischen Molekülen, so erhält man mit 2,18 bzw. 4,26% für 20 bzw. 65°C Werte, die nur geringfügig von den ursprünglich bestimmten abweichen.

Unsere Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Anteil an paramagnetischen Molekülen stützt sich auf Messungen bei 20 und 65°C. Aus zwei Gründen konnten wir keine Messungen bei Temperaturen oberhalb 65°C durchführen:

1. In diesem Temperaturbereich ist der Ostwaldsche Verteilungskoeffizient β für das System Wasserstoff-Benzol nicht bekannt. Eine Bestimmung von β ist in diesem Falle wegen des hohen Dampfdrucks des Benzols schwierig und dürfte kaum mit der erforderlichen Genauigkeit durchzuführen sein.
2. Man muß damit rechnen, daß eine spürbare Pyrolyse des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs stattfindet, wenn man seine benzolische Lösung längere Zeit Temperaturen aussetzt, die 65°C deutlich überschreiten.

Die Durchführung von zusätzlichen Messungen bei Temperaturen zwischen 20 und 65°C erschien uns nicht sinnvoll, da wegen der außerordentlich schlechten Löslichkeit der Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs die zu erwartende absolute Konzentrationszunahme an paramagnetischen Molekülen in diesem Falle zu gering gewesen wäre, um sie meßtechnisch einwandfrei

erfassen zu können.

Die angeführten Argumente zeigen, daß wir uns bei der soeben diskutierten Untersuchung des Temperatureinflusses zwangsläufig auf Messungen bei nur zwei verschiedenen Temperaturen beschränken mußten. Zweifellos wird hierdurch die Sicherheit, die man unseren Aussagen beimessen kann, eingeschränkt.

Verschiedene Autoren haben versucht, mit Hilfe anderer Methoden den Temperatureinfluß auf den Anteil der paramagnetischen Moleküle experimentell zu erfassen. Suszeptibilitätsmessungen von MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF (11) bei 74°C konnten nicht quantitativ ausgewertet werden, da der gelöste Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff beim Einfüllen seiner stark übersättigten Lösung in die Proberöhrchen teilweise auskristallisierte. Trotzdem kamen die genannten Autoren zu der Erkenntnis, "daß eine merkliche Änderung des magnetischen Verhaltens bei höherer Temperatur gegenüber Zimmertemperatur nicht eintritt". THEILACKER und Mitarbeiter (12), die ebenfalls mit Hilfe der magnetischen Waage den gelösten Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen untersuchten, konnten innerhalb ihrer Meßgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität feststellen.

Bei einer Wertung dieser Ergebnisse muß man berücksichtigen, daß die geringe Meßgenauigkeit der angewandten Methode zu ganz erheblichen Fehlern führen kann. Die negativen Befunde der zitierten Suszeptibilitätsmessungen stehen deshalb nicht

unbedingt im Widerspruch zu dem Resultat unserer Untersuchungen. Auch erscheint es uns fraglich, ob man mit Hilfe der magnetischen Waage die geringe, temperaturbedingte relative Zunahme an paramagnetischen Molekülen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs, die sich aus unseren Untersuchungen ergibt, meßtechnisch überhaupt erfassen könnte.

REITZ und WEISSMAN (15), die sich der zweifellos empfindlicheren ESR-Methode bedienten, konnten eindeutig zeigen, daß der Anteil an paramagnetischen Molekülen mit steigender Temperatur zunimmt. Eine quantitative Betrachtung der temperaturbedingten Intensitätsunterschiede im ESR-Spektrum gestattete den Autoren, die Energiedifferenz zwischen dem diamagnetischen Grundzustand und dem angeregten paramagnetischen Zustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs abzuschätzen. Der angegebene Wert von 2-3 Kcal/Mol stimmt mit dem Ergebnis unserer Untersuchungen befriedigend überein.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der Para-Orthowasserstoffmethode das magnetische Verhalten des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs in benzolischer Lösung untersucht.

Das als Lösungsmittel benutzte Benzol katalysiert wegen der magnetischen Kernmomente seiner Wasserstoffatome die Para-Orthowasserstoffumwandlung. Wir mußten deshalb zunächst die Blindkonstante b des Lösungsmittels bestimmen, um die beabsichtigten Messungen an benzolischen Lösungen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs sinnvoll auswerten zu können. Wir erhielten:

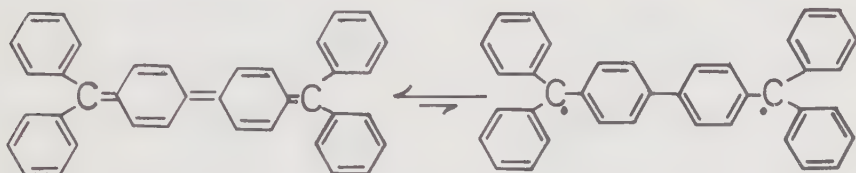
$$\begin{aligned} \text{für } 20^{\circ}\text{C} : b &= 5,09 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}] \\ \text{und für } 65^{\circ}\text{C} : b &= 4,91 \cdot 10^{-2} [\text{Std}^{-1}]. \end{aligned}$$

Die geringe Löslichkeit des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs erschwerte unsere Messungen wesentlich. Um einen optimalen Meßeffect zu erzielen, mußten wir mit gesättigten Lösungen arbeiten. Die Sättigungskonzentration in Benzol bei 20°C wurde zu etwa 4 mmol/l bestimmt.

Um eine Beeinflussung unserer Meßergebnisse durch Verunreinigungen nach Möglichkeit auszuschließen, stellten wir unsere Lösungen durch Einwägen des reinen kristallinen Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs her.

Unseren Untersuchungen zufolge liegt in benzolischer Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem

diamagnetischen chinoiden Grundzustand und einem angeregten paramagnetischen Zustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs vor:



Der Anteil an paramagnetischen Molekülen beträgt

bei 20°C = 2,3%
und bei 65°C = 4,1%

Die Zunahme an paramagnetischen Molekülen mit steigender Temperatur erfolgt in dem Maße, wie es das Verteilungsgesetz der Quantenstatistik vorschreibt. Die Energiedifferenz zwischen dem diamagnetischen Grundzustand und dem paramagnetischen angeregten Zustand des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs wurde mit Hilfe der experimentellen Daten berechnet. Wir erhielten:

$$\Delta E = 3,0 \text{ Kcal/Mol.}$$

Literaturverzeichnis

- (1) K.F. BONHOEFFER und : Z.physik.Chem., Abt.B 4
P. HARTECK (1929), 113

- (2) L. FARKAS und : Z.physik.Chem., Abt. B 23
H. SACHSSE (1933), 1

- (3) E. WIGNER : Z.physik.Chem., Abt. B 23,
(1933), 28

- (4) L. FARKAS und : Z.physik.Chem., Abt. B 23
H. SACHSSE (1933) 19

- (5) H. SACHSSE : Z.physik.Chem., Abt. B 24
(1934), 429

- (6) G.-M. SCHWAB und : Z.physik.Chem., Abt. B 41
E. AGALLIDIS (1938), 59

- (7) W. SCHLENK, : Ber.dtsch.chem.Ges. 43
A. HERZENSTEIN und (1910), 1756
T. WEICKEL

- (8) W. SCHLENK, : Liebigs Ann.Chem. 372
A. HERZENSTEIN und (1910), 1
T. WEICKEL

- (9) E. MÜLLER, : Liebigs Ann.Chem. 520 (1935),
I. MÜLLER-RUDLOFF und 235
W. BUNGE

- (10) G.-M. SCHWAB und : Ber.dtsch.chem.Ges. 73
N. AGLIARDI (1940), 95

- (11) E. MÜLLER und : Liebigs Ann. 517 (1935), 134
I. MÜLLER-RODLOFF

- (12) W. THEILACKER, : Angew.Chem. 69 (1957), 322
H. SCHULZ,
U. BAUMGARTE,
H.-G. DRÜSSLER,
W. ROHDE,
F. THATER und
H. UFFMANN

- (13) W. THEILACKER und : Ber.dtsch.chem.Ges. 73,
W. OZEGOWSKI (1940), 898
- (14) C.A. HUTCHINSON, : J.Chem.Phys. 20 (1952), 1485
A. KOWALSKY,
R.C. PASTOR und
G.W. WHELAND
- (15) D.C. REITZ und : J.Chem.Phys. 33 (1960), 700
S.I. WEISSMAN
- (16) A. FARKAS : Z.physik.Chem., Abt. B 10
(1930), 419
- (17) E. CREMER : Z.physik.Chem., Abt. B 39
(1938), 445
- (18) E. CREMER : Handbuch der Katalyse,
Springer Verlag, Wien 1941,
1. Band, Seite 325
- (19) W. SCHLENK und : Ber.dtsch.chem.Ges. 48
M. BRAUNS (1915), 716
- (20) B. TSCHITSCHIBABIN : Ber.dtsch.chem.Ges. 40
(1907), 1810
- (21) G.J. SLOAN und : J.Org.Chem. 22 (1957), 750
W.R. VAUGHAN
- (22) H.S. JARRET, : J.Chem.Phys. 25 (1956), 697
G.J. SLOAN und
W.R. VAUGHAN
- (23)* J. HORIUTI : Sci.Pap.Inst.Phys.Chem.Res.
Tokyo 17 (1931), 125
- (24)* G. JUST : Z.phys.Chem. 37 (1901), 342
- (25)* E.B. MAXTED und : Trans. Faraday Soc. 32
C.H. MOON (1936), 769
- (26)* M.W. COCK, : J.Chem.Phys. 26 (1957), 748
D.N. HANSON und
B.J. ADLER
- (27) H. HARTMANN, : Theoret.chim. Acta 1
G. GLIEMANN und (1963), 144
H. GEBLER

* Siehe hierzu auch: LANDOLT - BÖRNSTEIN, 2. Band, Teil b,
1962 Lösungsgleichgewichte 1, S. 69

Lebenslauf

Am 2. April 1936 wurde ich als Sohn des Hauptlehrers Hugo Schäfer und seiner Ehefrau Gertrud geb. Martin in Kaiserslautern geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule in Kaiserslautern und Offenburg/Baden. 1946 trat ich in die Oberrealschule in Kaiserslautern ein; 1950 wechselte ich zum Staatlichen Naturwissenschaftlichen Gymnasium in Landau/Pfalz über. Hier bestand ich am 4. März 1955 die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1955 begann ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main mit dem Chemiestudium. Die Diplomvorprüfung bestand ich am 12. Februar 1960, die Diplomchemiker-Hauptprüfung am 28. Februar 1964. In der Zeit vom August 1962 bis Februar 1964 fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Hartmann am Institut für Physikalische Chemie die Diplomarbeit an. Das Thema lautete: "Aufbau und Überprüfung einer Apparatur zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Para-Orthowasserstoffumwandlung durch den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff". Im März 1964 begann ich am selben Institut, ebenfalls unter Leitung von Herrn Prof. Dr.H.Hartmann mit der vorliegenden Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren:

in der physikalischen Chemie: Prof. Dr.H. Hartmann, Prof. Dr. H. Staude, Prof. Dr. H.L. Schläfer, Privatdozent Dr. G.Gliemann;

in der anorganischen Chemie: Prof.Dr. P.Royen, Prof.Dr.K.Gleu, Prof. Dr. J. Fischer;

in der organischen Chemie: Prof. Dr. Th.Wieland, Prof.Dr. W. Ried, Prof.Dr. H.-J. Teuber, Prof.Dr.H.Fritz, Privatdozent Dr.M. Wilk;

in der Physik: Prof. Dr. M. Czerny, Prof. Dr. H.Dänzer, Prof. Dr. H.A. Müser;

in der Mineralogie: Prof.Dr.O'Daniel; in der Mathematik: Dr. L. Sauer.

